Université Paris-Est Créteil – UPEC

École Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement – ED SIE

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques – LISA UMR 7583

Thèse de doctorat en Sciences de l'Univers et de l'Environnement

Par

Nicolas DUBOIS

Modélisation du Cu, Fe et Mn dans l'atmosphère européenne

Dirigée par **Gilles FORET** *(LISA)*

Co-encadrée par **Matthias BEEKMANN** *(LISA)*, **Guillaume SIOUR** *(LISA)*, **Natalia SIRINA-LEBOINE** *(Citepa)*, **Jean-Marc ANDRE** *(Citepa)* et **Sophie MOUKHTAR** *(Citepa)*

Présentée et soutenue publiquement le 19 décembre 2025

Devant le jury composé de :

Cathy LÉAL-LIOUSSE	Directrice de recherche *(CNRS, LAERO)*	Rapportrice
Nadège BLOND	Directrice de recherche *(CNRS)*	Rapportrice
Véronique RIFFAULT	Professeure *(CERI EE)*	Examinatrice
Karine SARTELET	Directrice de recherche *(ENPC)*	Examinatrice
Gilles FORET	Professeur des universités *(LISA)*	Directeur de thèse
Matthias BEEKMANN	Directeur de recherche *(CNRS)*	Co-encadrant
Natalia SIRINA-LEBOINE	Docteure *(Citepa)*	Co-encadrante
Gaëlle UZU	Directrice de recherche *(IRD)*	Invitée

Remerciements

Tout au long des quatre années qu'aura duré ce travail, j'ai reçu le soutien et les encouragements de nombreuses personnes. Je souhaite ici exprimer toute ma gratitude, en essayant de ne faire aucun oubli.

En premier lieu, je tiens à remercier mes encadrants. J'ai une conscience nette de l'aspect hautement collaboratif de cette thèse, et les retours scientifiques, propositions et relectures que vous avez pu faire ont été déterminants dans sa réussite. Gilles Foret, maître de stage puis directeur de thèse, pour la confiance que tu m'as témoignée en me proposant cette thèse et dont j'espère avoir été à la hauteur, ainsi que pour la bienveillance de ton encadrement. Matthias Beekman, pour toutes les discussions scientifiques que nous avons pu avoir et le soutien que tu m'as apporté. Guillaume Siour, pour ton expertise sur l'utilisation de CHIMERE et ton aide en général sans laquelle je n'aurais pas pu terminer ce travail.

Je remercie également Natalia Sirina-Leboine, Jean-Marc André et Sophie Moukhtar, pour toute l'aide que vous m'avez apportée et les formations que vous avez pu m'organiser au début de ce travail. Les connaissances que vous m'avez apportées ont été cruciales pour la réalisation de ce travail. J'en profite également pour remercier tous les membres du Citepa pour leur accueil chaleureux.

Je remercie Nadège Blond, Cath Léal-Liousse, Véronique Riffault et Karine Sartelet, d'avoir accepté de faire partie de mon jury, et de l'intérêt que vous avez apporté à mon travail.

Je souhaite remercier les membres de mon comité de suivi, Laurent Deguillaume, Yelva Roustan et Gaëlle Uzu, pour le temps que vous m'avez accordé, pour votre écoute, ainsi que pour les recommandations.

Je remercie également Gaëlle Uzu, Jean-Luc Jaffrezo, Olivier Favez, Florian Couvidat, Akinori Ito et tous les autres coauteurs de mes articles publiés ou en cours. Votre expertise scientifique a grandement contribué à la qualité de ces travaux.

Un remerciement particulier à Matthieu Vida, pour toutes les discussions que l'on a pu avoir, l'aide que tu m'as apportée et les scripts que j'ai pu t'emprunter.

Je remercie tous mes collègues du LISA, du groupe Modélisation et du département informatique pour leur soutien et leurs qualités humaines. Matthieu Vida, Taos Benoussaid, Malo Costes, Arthur Elessa-Etuman, Rizewana Marecar, Thomas Audoux et Ambre Delater, pour m'avoir fait l'honneur de venir à mon mariage, et Elie Almarj qui n'a pas pu venir. J'espère que le temps n'était pas trop froid et que la fête vous aura plu ! Mustapha El-Akhel pour avoir sauvé mon ordinateur de travail à plusieurs reprises. Gaëlle Dufour pour avoir été déterminante dans le choix du vin de mon mariage. Et enfin, Béatrice Marticorena, Gille Bergametti, Christal Bouet, Bernard Aumont, Marie Camredon, Adriana Coman, Richard Valorso, Isabelle Coll ainsi que tous ceux cités précédemment pour tous les bons moments partagés lors des déjeuners. Je garderai le souvenir de toutes les discussions que nous avons eu – même si ça tournait surtout autour de la cuisine et de la gastronomie.

Je remercie aussi Patrice Coll, en tant que directeur du LISA, pour l'accueil au sein du laboratoire.

Je remercie également l'ensemble du personnel administratif du LISA et de l'UPEC, notamment Fazia Radi, Genevieve Tual, Nathalie Rynski, Isabelle Rosetzky et Ghyslaine Gauthier.

Je veux aussi remercier mes trois sœurs, Thaïs, Noémie et Thémis, ainsi que mes parents, et le reste de ma famille, pour m'avoir soutenu et avoir cru en moi. J'espère que vous serez fier.

Je remercie également mes amis, nouveaux et anciens, pour leur écoute et leur soutien moral. Raphaël, pour avoir toujours été là — notamment les jeudis soir au Poney. Lou, pour la motivation mutuelle apportée pour entreprendre l'aventure de la thèse. Cécile, Clément, Ysa et les membres de l'association des Bâtisseurs de Rêve, pour m'avoir accueilli dans ma nouvelle vie à Orléans. Et tous ceux que je n'ai pas cités, pour tout le soutien et les encouragements que vous m'avez apportés.

Enfin, mon ultime remerciement sera pour Léa, avec qui j'ai eu la chance immense d'unir ma vie l'an dernier. Tu as cru en moi plus que moi-même, et, sans toi, je n'aurais jamais eu la force d'arriver au bout de cette thèse. Tu as toujours été là, même dans les plus grands moments de doute, ou lorsque je vacillais, et toi, ainsi que toute cette « aventure », et les gens qui y ont participé, m'ont aidé à dompter mes angoisses et mes craintes.

***

« As a child, I considered such unknowns sinister. Now, though, I understand they bear no ill will. The universe is, and we are. I am ready. »

Solanum

« Even if it's over now, I had a good time learning. But I think the rules are about to change. »

Chert

***

Encore une fois, un grand merci à vous tous.

Table des matières

REMERCIEMENTS ..... **I**

TABLE DES MATIERES ..... **III**

TABLE DES TABLEAUX ..... **V**

TABLE DES EQUATIONS ..... **VI**

TABLE DES FIGURES ..... **VII**

TABLE DES ABREVIATIONS ET DES ACRONYMES ..... **X**

RESUME ..... **XIII**

ABSTRACT ..... **XV**

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 - CONTEXTE SCIENTIFIQUE **5**

1. LA POLLUTION PARTICULAIRE DE L'ATMOSPHERE 5
   1.1. Généralité sur l'atmosphère et sa composition *5*
   1.2. L'aérosol atmosphérique *6*
2. IMPACT SANITAIRE ET MESURES DE MITIGATION 12
   2.1. Historique de la pollution atmosphérique *12*
   2.2. Un cas particulier : le plomb (Pb) *13*
   2.3. Réglementation actuelle *13*
3. STRESS OXYDANT ET POTENTIEL OXYDANT : LES METAUX COMME CONTRIBUTEURS 15
   3.1. Les modèles de chimie pulmonaire *15*
   3.2. Le Potentiel Oxydant *16*
4. LES METAUX DE TRANSITION (CU, FE, MN) DANS L'ATMOSPHERE 17
   4.1. Sources des métaux *17*
   4.2. Solubilité et distribution en taille *19*
   4.3. Impact catalytique *20*
   4.4. Impacts sur la santé *20*

CHAPITRE 2 - METHODE **23**

1. OBSERVATIONS DES CONCENTRATIONS DES METAUX DANS L'AIR AMBIANT 23
   1.1. UK-AIR *23*
   1.2. EBAS *25*
   1.3. CARA *26*
   1.4. Barcelone *26*
   1.5. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes *27*
   1.6. Ensemble des données *27*
2. DESCRIPTION D'UN INVENTAIRE D'EMISSION 28
   2.1. Le programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) *28*
   2.2. Calculer un inventaire d'émission *29*
   2.3. Centre on Emission Inventories and Projections (CEIP) *30*
   2.4. Structure et nomenclatures *31*
   2.5. Quels inventaires existants ? *34*
3. CONSTRUCTION DES INVENTAIRES D'EMISSION 36
   3.1. Quelles bornes pour ces inventaires ? *37*
   3.2. Inventaire de Cu *37*
   3.3. Inventaire de Fe et Mn *49*

3.4. Fonctionnement de l'outil *59*
4. MODELE DE CHIMIE-TRANSPORT CHIMERE 61
4.1. Description générale du modèle *61*
4.2. EmiSURF : prétraitement des émissions *64*
4.3. Modélisation de Cu, Fe et Mn dans le modèle CHIMERE *65*
4.4. Description de la simulation *66*
4.5. Métaux provenant des sources dynamiques *67*

CHAPITRE 3 - CONSTRUCTION D'UN INVENTAIRE D'EMISSION ANTHROPIQUE DE CUIVRE, DE FER ET DE MANGANESE POUR L'EUROPE 69

ABSTRACT 72
1. INTRODUCTION 72
2. METHODOLOGY 74
2.1. General strategy *74*
2.2. Spatialization *75*
2.3. Evaluation by measurements *76*
3. CU INVENTORY 77
3.1. Existing emission inventories *77*
3.2. Development of a new EU Cu inventory *79*
4. FE AND MN INVENTORIES 82
4.1. Description of the method *82*
4.2. Sector-wise description of the procedure *83*
5. RESULTS AND DISCUSSION 87
5.1. Modification of the EMEP Cu inventory *87*
5.2. Main sources contributing to Cu, Fe and Mn emissions *89*
5.3. Spatialized emissions *90*
5.4. Comparison with measurements and other emission inventories *91*
CONCLUSION 97
REFERENCES 100
SUPPLEMENTARY MATERIAL 104

CHAPITRE 4 - SIMULATION DU CUIVRE, DU FER ET DU MANGANESE ATMOSPHERIQUE EN EUROPE, ET VERIFICATION DE NOTRE INVENTAIRE 111

ABSTRACT 112
1. INTRODUCTION 113
2. METHODOLOGY 115
2.1. Observations available *115*
2.2. Atmospheric modelling with CHIMERE *116*
2.3. Metals from dynamic sources: soil derived dust and urban dust PM *118*
3. RESULTS AND DISCUSSION 119
3.1. European Simulated and observed concentrations of Cu, Fe, Mn *119*
3.2. Simulation performance assessment *124*
3.3. Metals from soil derived dust sources and urban particles *126*
3.4. Comparison to other modelling studies *128*
CONCLUSION 129
REFERENCES 130
SUPPLEMENTARY MATERIAL 134

CHAPITRE 5 - CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 149

Méthodologie de comblement/spatialisation *149*
Correction des inventaires de Cu *150*
Biais et corrélation pour le Fe et le Mn *150*

Vers des améliorations des inventaires développés *151*
Resuspension *152*
Conditions aux limites *152*
Taille des aérosols métalliques *152*
Perspectives : solubilité et modélisation du stress oxydant *153*

BIBLIOGRAPHIE **154**

ANNEXES **160**

Table des tableaux

Tableau 1 : Valeurs guide pour la qualité de l'air de l'OMS (adapté de WHO global air quality guidelines, 2021). 14
Tableau 2 : Description des données de UK-AIR utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn. 25
Tableau 3 : Description des données EBAS utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn. 26
Tableau 4 : Description des données du programme CARA utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn. 26
Tableau 5 : Description des données de l'IDAEA utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn. 27
Tableau 6 : Description des données d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn. 27
Tableau 7 : Comparaison des facteurs d'émission de Cu par freinage entre la France (a) et l'Allemagne (b), et construction de nouveaux facteurs d'émission pour l'Allemagne (c). 45
Tableau 8 : Nouveaux facteurs d'émission de Cu par le freinage pour le Royaume-Uni. 46
Tableau 9 : Spéciation des PM_{10} provenant de l'abrasion des freins, roues et rails dans le secteur ferroviaire, d'après Burkhardt et al. (2008), table 1. 48
Tableau 10 : Exemple de table d'émissions au niveau NFR, avec correspondance GNFR et SNAP, pour la construction de la matrice de correspondance GNFR/SNAP. 48
Tableau 11 : Exemple de matrice de correspondance GNFR/SNAP. Pour chaque ligne, la somme est égale à 1. 48
Tableau 12 : Matrice de correspondance par défaut pour la conversion GNFR/SNAP. 49
Tableau 13 : Concentrations en métaux (Cu, Fe & Mn) des particules de pneu et de frein, extrait de la table 3-12 du guidebook EMEP « 1A3bvi&vii Road Tyre and Brake Wear », et les rapports Fe/Cu et Mn/Cu calculés avec ces concentrations. Notons que les minima et maxima pour les rapports des métaux sont calculés avec les minima et maxima des métaux individuels. 51
Tableau 14 : Concentrations en métaux (Fe & Mn) dans la fraction PM2.5 des particules d'abrasion du revêtement routier, pour plusieurs types d'asphalte, d'après Jandacka et al. (2021), avec la moyenne des valeurs, en mg/g. 52
Tableau 15 : Concentrations en métaux (Cu, Fe & Mn) dans différentes huiles de lubrification de moteur, neuves et utilisées, en $\mu g.kg^{-1}$, d'après Coufalík et al. (2019), avec le calcul des rapports Fe/Cu et Mn/Cu, et leurs moyennes pour les huiles neuves et utilisées. La valeur de concentration de Cu pour l'Urania 5W neuve est inférieure à la limite de détection. 52
Tableau 16 : Spéciations de combustion de biomasse, de la base de données SPECIEUROPE, avec le calcul du rapport Fe/Cu et Mn/Cu. La moyenne pour le bois est calculée à partir des valeurs en bleu. La moyenne pour les déchets agricoles est calculée à partir des valeurs en vert. 54
Tableau 17 : Spéciations de combustion de charbon, de la base de données SPECIEUROPE, avec le calcul du rapport Fe/Cu et Mn/Cu. 55
Tableau 18 : Spéciations de combustion de pétrole & de carburants liquides dérivés du pétrole, de la base de données SPECIEUROPE, avec le calcul du rapport Fe/Cu et Mn/Cu. La moyenne pour la combustion énergétique est calculée

à partir des valeurs en bleu. La moyenne pour le routier est calculée à partir des valeurs en vert. La moyenne pour le maritime est calculée à partir des valeurs en rouge. 56
Tableau 19 : Concentrations en métaux (Fe & Mn) dans la fraction TSP des particules d'abrasion des freins et des roues & rails, en pourcentage de la masse totale de particules, d'après Burkhardt et al. (2008). 57
Tableau 20 : NFR liés à l'incinération de déchets. 57
Tableau 21 : Rapports Fe/Cu et Mn/Cu pour différentes sources de combustion de déchets. 58
Tableau 22 : Spéciation des poussières minérales utilisée pour calculer les valeurs de Cu, Fe et Mn provenant des poussières minérales simulées. HM1, HM2, CB1, CB2, MON, HAR, WS1, WS2 et WS3 se réfèrent à différentes mesures provenant de Moreno et al. (2006). 68
Table 23: List of some used GNFR, NFR and sub-NFR link 75
Table 24: Cu emission factor (µg km^{-1}) for brake and tyre abrasion in the road sector, for (a) France (from Citepa Ominea database), for (b) Germany (from the UBA), for (c) Germany with our correction, and for (d) UK with our calculation 80
Table 25: Description of the NFRs in the waste sector concerned by metals 85
Table 26: List of ratios between metals and emission factors for the construction of the French metal inventory; for the SPECIEUROPE database, ID refer to the identification code of the different sources 86
Table 27: French Cu, Fe and Mn inventory, 2013 for various emission sectors 89
Table 28: List of the GNFR sectors 104
Table 29: Dust speciation data used to calculate Cu, Fe and Mn from soil derived dust. HM1, HM2, CB1, CB2, MON, HAR, WS1, WS2 and WS3 refer to different measurement's periods in Moreno et al. (2009). 119
Table 30: Median of correlation for each type of station and each metal; standard refers to correlation without any postprocessing; soil derived dust refers to correlations with the postprocessing adding of soil derived dust with the median value of speciation except for coastal stations, where dust is not taken into account; $UDPM_{M1}$ refers to adding UDPM obtained with the first method (see text), and $UDPM_{M2}$ with the second method. The difference with standard is given in parentheses. For each line, the highest value is bolded. 127
Table 31: Summary of the stations included in the study, including the type, position and altitude of each station, the number of measurement points during the years 2013-2014, as well as the measurement methods 136
Table 32: Statistical results for each station, each metal and with or without the adding of soil derived dust and UDPM; for correlation, the highest value is bolded 142
Table 33: Median of the correlation for each metal, with or without taking into account soil derived dust at coastal sites and with different speciations of transition metals in the soil derived dust used. 143
Tableau 34 : Table de conversion SNAP / NFR / GNFR 164
Tableau 35 : Liste des différents combustibles utilisés dans la base de données Ominea et de leur code « NAPFUEL » correspondant 165
Tableau 36 : Codes ISO2 des pays signataires de la CLRTAP 166

Table des équations

Équation 1 : Réaction de Fenton (Deguillaume et al., 2005). 20
Équation 2 : Calcul du rapport Cu/PM_{10} dans les émissions pour la spatialisation de l'inventaire de Cu. 42
Équation 3 : Calcul des émissions spatialisées de Cu à partir des ratios Cu/PM_{10} et des émissions spatialisées de PM_{10}. 42
Équation 4 : Calcul du rapport Cu/PM_{10} dans les émissions pour la spatialisation de l'inventaire de Cu, pour le secteur F_Road Transport. 43
Équation 5 : Calcul de l'inventaire de Cu pour les pays avec données manquantes, seconde version, calcul du total par pays. 43
Équation 6 : Calcul de l'inventaire de Cu pour les pays avec données manquantes, seconde version, calcul de la répartition du total entre les différents secteurs GNFR. 43
Équation 7 : Calcul de nouveaux facteurs d'émission de Cu pour le freinage routier en Allemagne. 45

Équation 8 : Calcul des données kilométriques pour le Royaume-Uni. 46
Équation 9 : Calcul des émissions de Cu pour le secteur 2G pour le Royaume-Uni. 47
Équation 10 : Calcul des émissions de Cu pour le secteur routier, pour l'Italie. 47
Équation 11 : Calcul des émissions françaises de métaux (Fe & Mn) par type de source en utilisant des ratios. 50
Équation 12 : Calcul des émissions de métaux (Fe & Mn) pour les pays européens, pour chaque GNFR. 50
Équation 13 : Équation classique du transport dans un modèle de chimie-transport. C_i correspond aux concentrations de l'espèce i, V au vent, D au coefficient de diffusion, χ aux processus physiques et chimiques induisant une production ou une perte, P au taux de dépôt et S aux émissions. 63
Equation 14: Cu/PM_{10} emission ratio for spatialization of Cu emissions 76
Equation 15: Calculation of spatialized Cu emissions from PM_{10} emission reports and spatialized PM_{10} data 76
Equation 16: Calculation of new Cu emission factors (EF) from braking for Germany; the calculation is made for the two other types of road: motorway, and rural driving, and for every type of vehicle 80
Equation 17: Calculation of new Cu emissions from road transport in Italy; Road stand for the GNFR F_RoadTransport emissions 81
Equation 18: Calculation of new Cu emissions from the 2G sector in the United Kingdom 81
Equation 19: Calculation of Cu emissions for countries with no reported emissions 82

Table des figures

Figure 1 : Illustration des différents modes de taille et de la distribution granulométrique dans l'atmosphère, avec des exemples d'aérosols correspondant (Watson et al., 2010). 7
Figure 2 : Répartition des émissions de PM_{10} en France métropolitaine (issu du rapport SECTEN 2025 du Citepa). 8
Figure 3 : Schéma représentant les différents processus de formation et d'élimination de différentes particules, ainsi que leurs tailles. Les émissions sont indiquées en rouge, les mécanismes de dépôts en vert et les différents mécanismes physico-chimiques en bleu (Camredon, 2007). 9
Figure 4 : Composition des PM10 (moyennes mensuelles) sur un site de mesure à Grenoble (adapté de Favez et al., 2021). 10
Figure 5 : Scores de toxicité de certaines sources d'aérosols, notées entre 0 et 10 (Park et al., 2018). Les scores sont calculés avec un poids égal pour les différents types de toxicité (equal weights) ou un poids différent basé sur une méthode décrite dans l'article (differential weights). L'échelle de la toxicité est logarithmique. 15
Figure 6 : Schéma des différentes réactions du modèle de chimie pulmonaire KM-SUB-ELF liées aux ROS et aux polluants atmosphériques (a), et résumé des principales voies de réaction (b). 16
Figure 7 : Position des 68 stations de la base de données de mesures. Les 32 stations de fond rural sont affichées en vert, les 20 stations de fond urbain (dont 2 de fond sub-urbain) en bleu, les 7 stations trafic en rose et les 9 stations industrielles (dont une de fond sub-urbain) en jaune. 28
Figure 8 : Schéma explicatif de la structure d'une nomenclature d'un inventaire d'émission, pour une nomenclature fictive. 32
Figure 9 : Schéma explicatif de la structure de la nomenclature SNAP. 33
Figure 10 : Schéma explicatif de la structure de la nomenclature NFR. 33
Figure 11 : Inventaire d'émission de Cu, disponible sur le site d'EMEP, pour l'année 2013, pour tous les partis signataires de la CLRTAP (sauf le Canada, l'Union Européenne et les États-Unis), en Mg. La somme de tous les secteurs est indiquée en haut de chaque colonne. Une somme de >0 signifie que la valeur est inférieure à 0.5 Mg, mais non nulle, alors qu'une valeur de 0 indique une valeur d'émission nulle. 38
Figure 12 : Inventaire d'émission de PM_{10}, disponible sur le site d'EMEP, pour l'année 2013, pour tous les partis signataires de la CLRTAP (sauf le Canada, l'Union Européenne et les États-Unis). La somme de tous les secteurs est indiquée en haut de chaque colonne. Une somme de >0 signifie que la valeur est inférieure à 0.5 Mg, mais non nulle, alors qu'une valeur de 0 indique une valeur d'émission nulle. 40

Figure 13 : Données kilométriques européennes, disponibles sur le site d'EMEP, pour l'année 2013. Certains pays n'ont pas de données kilométriques disponibles, ou montrent des valeurs aberrantes (Espagne) et donc n'ont pas été ajoutés sur cette figure. 40
Figure 14 : Schéma de fonctionnement de l'outil développé pour calculer les inventaires d'émission spatialisés de Cu, Fe et Mn. 60
Figure 15 : Schéma conceptuel d'un modèle régional de chimie-transport : cas du modèle CHIMERE. 62
Figure 16 : Schéma de la discrétisation de l'espace dans un modèle eulérien (gauche) et processus considérés dans une maille (droite) (Siour, 2012). 63
Figure 17: Positions of the 48 measurement stations of the database for Cu, Fe and Mn concentrations. Colors indicate the typology of the stations. 77
Figure 18: (a) Cu emission (Mg) and (b) PM_{10} emission (Gg) for the year 2013, from EMEP 78
Figure 19: Metal emissions (Mg) for the year 2013, from (a) our new Cu inventory with the modifications developed in this article in the upper half, and from (b) our Fe inventory and (c) our Mn inventory, calculated with the method developed in this work 88
Figure 20: Spatialized metal emissions for the year 2013, from (a) Cu, (b) Fe, (c) Mn, from this work, and (d) PM_{10} from EMEP 91
Figure 21: Boxplot of (a) Fe/Cu and (b) Mn/Cu for France, and of (c) Fe/Cu and (d) Mn/Cu for UK, for (from left to right) total emissions for each country, emissions from to the road sector (made of the E_Solvents and F_RoadTransport GNFR sectors), observations from rural background stations (2 stations and 164 points for France, 12 stations and 477 points for UK), observations from urban background stations (4 stations and 328 points for France, 12 stations and 221 points for UK), observations from traffic station (1 station and 69 points for France, 5 stations and 110 points for UK); the upper whisker extends from the hinge to the largest value no further than 1.5 * inter-quartile range (IQR) from the hinge; the lower whisker extends from the hinge to the smallest value at most 1.5 * IQR of the hinge. 93
Figure 22: Comparison of Mn emissions of the NAEI inventory (left column) and this work (right column), given in GNFR nomenclature, for the year 2013 in UK. 94
Figure 23: Comparison of (a) Cu, (b) Fe and (c) Mn emissions from this work (right column) with the IM2023 inventory (left column: light blue for PM_{20}, dark blue for PM_5), for the year 2013, for 10 European countries 95
Figure 24: Comparison of (a) Cu, (b) Fe and (c) Mn emissions from our inventory, plotted on a 2°x2.5° grid, with the (d) Cu, (e) Fe and (f) Mn emissions from the IM2023 inventory over Europe, for the year 2013. (a) and (d) share the same scale, as do (b) and (e), and (c) and (f). 96
Figure 25: Cu emissions (Gg) for the year 2013, for every country available from the EMEP emission database 105
Figure 26: PM10 emissions (Gg) for the year 2013, for every country available from the EMEP emission database 106
Figure 27: Cu emissions (Gg) for the year 2013, for every country available, calculated with the method developed in this article 107
Figure 28: Fe emissions (Gg) for the year 2013, for every country available, calculated with the method developed in this article 108
Figure 29: Mn emissions (Gg) for the year 2013, for every country available, calculated with the method developed in this article 109
Figure 30: The positions of the 68 stations of the measurement database. The 32 rural background stations are displayed in green, the 20 urban background (including 2 suburban background) stations are displayed in blue, the 7 urban traffic stations are displayed in pink, the 9 urban industrial (including one suburban industrial) stations are displayed in yellow. 116
Figure 31: Annual mean simulated metal concentrations, average values over the period 2013-2014, for (a) Cu, (b) Fe, (c) Mn and (d) PM_{10}. PM_{10} simulation include soil derived dust and UDPM, while metal concentrations are simulated only with anthropogenic emissions for the Dubois et al. (2025) inventory. 120
Figure 32 : Boxplot of the means for observed and simulated concentrations, by station type, for (a) the 65 stations with Cu measurements (31 rural background, 19 urban background, 9 urban industrial and 6 urban traffic), (b) the 54 stations with Fe measurements (22 rural background, 17 urban background, 9 urban industrial and 6 urban traffic), (c) the 57 stations with Mn measurements (23 rural background, 19 urban background, 9 urban industrial and 6 urban traffic) and (d) the 32 stations with PM_{10} measurements (20 rural background, 7 urban background, 3 urban industrial and 2 urban traffic) ; the upper whisker extends from the hinge to the largest value no further than 1.5

* inter-quartile range (IQR) from the hinge; the lower whisker extends from the hinge to the smallest value at most 1.5 * IQR of the hinge 121
Figure 33 : Measured (black line), simulated without dynamic sources (soil derived dust and UDPM, red area) and simulated with dynamic sources (blue area) concentrations for Cu (first line), Fe (second line) and Mn concentrations (third line), for the stations OPE (left column), Eskdalemuir (middle column) and Nogent-sur-Oise (right column). Correlations (R) and mean fraction bias (MFB) are given for the simulation without the dynamic sources in red, and with the dynamic sources in blue. 123
Figure 34: Same as Figure 33, but for the stations Sheffield Tinsley (left column), Schauinsland (middle column) and Montseny (right column). 124
Figure 35 : Statistical results of the simulation: the correlation coefficient for (a) Cu, (b) Fe, (c) Mn and (d) PM_{10}, and the MFB for (e) Cu, (f) Fe, (g) Mn and (h) PM_{10}, for each type of environment. The median of each indicator is displayed. 126
Figure 36 : Annual mean simulated Cu concentrations [ng m^{-3}], average values over the period 2013-2014, for each SNAP sector (S01 to S09) and from the soil derived dust and Urban Dust PM sources (UDPM). For these latter two sources, results refer to the treatment applied in section 3.3. SNAP sectors with negligible emissions are not shown. 143
Figure 37: As for Figure 36, but for Fe concentrations. 144
Figure 38: As for Figure 36, but for Mn concentrations. 145
Figure 39: Measured (black line), and simulated for every SNAP or dynamic source (colored areas) concentrations for Cu (first line), Fe (second line) and Mn concentrations (third line), for the stations OPE (left column), Eskdalemuir (middle column) and Nogent-sur-Oise (right column). 146
Figure 40: As for Figure 39, but for the stations Sheffield Tinsley (left column), Schauinsland (middle column) and Montseny (right column). 147
Figure 41: Annual mean concentrations simulated concentrations for (a) soil derived dust and (b) UDPM, average values over the period 2013-2014 148

Table des abréviations et des acronymes

AA	Acide Ascorbique
AASQA	Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
AURN	Automatic Urban and Rural Network
BC/BCAR	Black Carbon
BC	Bus et Cars
BPCO	BronchoPneumopathie Chronique Obstructive
CAMS	Copernicus Atmosphere Monitoring Service
CARA	CARActérisation chimique des particules (réseau de mesure et de spéciation de particules)
CEIP	Centre on Emission Inventories and Projections
CFC	ChloroFluoroCarbures
CLRTAP	Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance)
COSV	Composé Organique Semi-Volatil
COV	Composé Organique Volatil
COVNM / NMVOC	Composé Organique Volatil Non Méthanique/Non-Methane Volatil Organic Compound
COVO	Composé Organique Volatil Oxydé
CTM	Chemistry Transport Model (Modèle de Chimie-Transport)
DEFRA	Department for Environment Food & Rural Affairs
DTT	DiThioThréitol
EBAS	Emep dataBASe (base de données d'observations du programme EMEP)
EEA/AEA	European Environment Agency / Agence Européenne pour l'Environnement
ELF	Epithelial Lining Fluid (fluide de revêtement épithélial pulmonaire)
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EPA	Environmental Protection Agency
FE	Facteur d'Emission
GNFR	Gridded Nomenclature For Reporting
GSH	Gluthation
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HCB	HexaChloroBenzène
HMN	Heavy Metal Network
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
IDAEA	Institut d'évaluation environnement et d'étude de l'eau
IGE	Institut des Géosciences de l'Environnement
IIR	Informative Inventory Report
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité
LCSQA	Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air
LISA	Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques
LMD	Laboratoire de Météorologie Dynamique
MFB	Mean Fractional Bias
NAEI	National Atmospheric Emissions Inventory

NASA	National Aeronautics and Space Administration
NCEP	National Centers for Environmental Prediction
NFR	Nomenclature For Reporting
NILU	Norwegian Institute for Air Research
NPL	National Physical Laboratory
OA	Organic Aerosol
OC/OCAR	Organic Carbon
OMS/WHO	Organisation Mondiale de la Santé/World Health Organization
OP/PO	Oxidative Potential / Potentiel Oxydant
PCB	PolyChloroBiphényles
PCDD	Dioxines
PCDF	Furanes
PL	Poids lourds
PMF	Positive Matrix Factorization
POA	Primary Organic Aerosol
PPM	Primary Particulate Matter
PRTR	Pollutant Release and Transfer Registers
PTAC	Poid Total Autorisé en Charge
PTE	Plomb tétraéthyle
PUF	Particules Ultra-Fine
SOA	Secondary Organic Aerosol
TSP	Total Suspended Particles
UBA	Umweltbundesamt (Agence fédérale de l'environnment)
USGS	United States Geological Survey
VLEP	Valeur Limite d'Exposition Professionnelle
VP	Voitures Particulières
VUL	Véhicules Utilitaires Légers
WRF	Weather Research Forecast
2R	Motocyclettes et motos

Résumé

La pollution particulaire dans l'atmosphère est un problème environnemental important : on estime par exemple que 40.000 décès par an lui sont imputés en France. Cette situation nécessite de mieux identifier et quantifier les sources de particules mais aussi de mieux caractériser leur composition chimique. En effet, au cours des dix dernières années, de nombreux travaux ont montré que la composition chimique est un paramètre important en termes d'impacts sur la santé. Il a été montré que la fraction métallique des particules et notamment le Cuivre (Cu), le Fer (Fe) et le manganèse (Mn) est associée à l'apparition de stress oxydant dans l'organisme humain, stress qui peut ensuite conduire aux principales pathologies respiratoires et cardio-vasculaires corrélées à la pollution particulaire.

Ces métaux (Cu, Fe et Mn) ne sont pourtant pas représentés explicitement dans les modèles de chimie-transport utilisés pour la prévision et la surveillance de la qualité de l'air ou pour estimer l'exposition à la pollution dans les études épidémiologiques.

L'objectif de cette thèse était de développer un inventaire d'émission européen pour ces métaux et de réaliser et évaluer les premières simulations européennes pour ces trois métaux sur deux années.

Nous avons donc construit un nouvel inventaire de Cu européen à partir d'un inventaire partiel existant qui a été complété et corrigé. À partir de cet inventaire, nous avons développé une méthodologie permettant de construire les inventaires de Fe et de Mn en utilisant les rapports Fe/Cu et Mn/Cu secteur d'activité par secteur d'activité en nous basant sur la littérature existante. L'analyse de ces inventaires montre que les émissions de Cu sont dominées par le trafic routier, notamment l'abrasion des freins des véhicules (environ 50 % pour la France). Ces sources d'émissions sont également importantes pour le Fe (23 %) et le Mn (18 %). Pour ces deux derniers métaux la source dominante pour le Fe semble être le transport ferroviaire (53 %), ce qui constitue un résultat inattendu, et pour le Mn la combustion de biomasse et de charbon (42 %).

Ces inventaires ont pu être spatialisés pour la première fois à l'échelle de l'Europe à une échelle fine, et nous avons ensuite réalisé une simulation biannuelle de leurs concentrations. Ces simulations ont pu être confrontées à des observations in situ journalières ou hebdomadaires réalisées sur plusieurs dizaines de sites en Europe de l'Ouest. Cette évaluation du modèle montre que les concentrations de Cu sont bien simulées en termes d'amplitude en milieux rural et urbain, et sous-évaluées en environnement trafic du fait de la faible résolution spatiale de notre simulation (9 km x 9 km). Par contre, pour tous les types d'environnement, les concentrations de Fe et de Mn simulées sont trop faibles, avec des biais relatifs pouvant aller d'un facteur 3 à 5. On observe aussi pour les trois métaux que les variations temporelles sont correctement représentées (R~0.5) et que les structures spatiales des champs de concentrations sont également satisfaisantes avec des gradients forts dans les grandes zones urbaines et le long des principaux axes routiers.

Des axes d'améliorations ont été identifiés pour améliorer les inventaires et les simulations. Il faut sans doute réviser les facteurs d'émissions et les rapports Fe/Cu et Mn/Cu utilisés pour les émissions liées à l'abrasion des freins qui sont actuellement trop faibles et pas assez réalistes si l'on en croit des travaux récents. La source ferroviaire doit être mieux qualifiée, car trop peu de pays évaluent cette source pour le Cu. La représentation des émissions des poussières « urbaines » et notamment

celles dues à la resuspension des particules par les véhicules est sans doute à revoir dans les modèles de chimie-transport.

En dépit de certaines limites, les travaux réalisés dans cette thèse ouvrent de nombreux axes de travail sur les métaux atmosphériques et notamment la possibilité d'utiliser ces données pour des études épidémiologiques et pour la prévision opérationnelle de la qualité de l'air.

Mots-clés : métaux, pollution, aérosols, atmosphère, inventaires, modélisation

Abstract

Particulate pollution in the atmosphere remains a significant environmental problem, as it is estimated that 40,000 deaths per year in France are still attributable to it. This situation requires better identification and quantification of particle sources, as well as better characterization of their chemical composition. Over the last ten years, numerous studies have shown that chemical composition is an important parameter in terms of health impacts. In particular, the metallic fraction of particles, notably copper (Cu), iron (Fe) and manganese (Mn), is associated with the oxidative stress in the human body, which can then lead to the main respiratory and cardiovascular diseases correlated with particulate pollution.

However, these metals (Cu, Fe and Mn) are not explicitly represented in chemistry-transport models used to predict and monitor air quality or to estimate exposure to pollution in epidemiological studies.

The objective of this thesis was to develop a European emissions inventory for these metals and to carry out and evaluate the first European simulations for these three metals over a two-year period.

We therefore constructed a new European copper inventory based on an existing partial inventory, which was supplemented and corrected. Using this inventory, we developed a methodology for constructing Fe and Mn inventories using Fe/Cu and Mn/Cu ratios by sector of activity, based on existing literature. Analysis of these inventories, particularly for Western Europe, shows that Cu emissions are largely dominated by road traffic, particularly brake abrasion from cars, accounting for around 50% in France. These emission sources are also significant for Fe (23%) and Mn (18%). For these last two metals, the dominant source in the case of Fe appears to be rail transport (53%), which was unexpected, and in the case of Mn, biomass and coal combustion (42%).

These inventories were spatialized at European level, and we then carried out for the first time a biannual simulation of their concentrations. These simulations were compared with daily or weekly in situ observations made at several dozen sites in Western Europe. This model evaluation shows that copper concentrations are well simulated in terms of amplitude in rural and urban areas and in traffic environments. As expected, the simulated concentrations are lower than those observed due to the low spatial resolution of our simulation (9 km x 9 km). However, for all types of environment, the simulated Fe and Mn concentrations are too low, with relative biases of up to a factor of 3 to 5. We also observe that for the three metals, the temporal variations are correctly represented (R~0.5) and that the spatial structures of the concentration fields are also satisfactory, with strong gradients in large urban areas and along major roads.

Areas for improvement have been identified in order to enhance inventories and simulations. It is undoubtedly necessary to revise the emission factors and Fe/Cu and Mn/Cu ratios used for emissions linked to brake abrasion, which are currently too low and not realistic enough according to recent studies. The railway source must be better qualified, as too few countries evaluate this source for Cu. The representation of 'urban' dust emissions, particularly those due to the resuspension of particles by traffic, undoubtedly needs to be reviewed in chemistry-transport models.

Despite certain weaknesses, the work carried out in this thesis opens up numerous avenues of research on atmospheric metals, in particular the possibility of using this data for epidemiological studies and for operational air quality forecasting.

Keywords: metals, pollution, aerosols, atmosphere, inventories, modeling

Introduction

Depuis le 19e siècle, les différents processus d'industrialisation, d'urbanisation et de transformation des espaces et des sociétés ont transformé profondément l'environnement. Ces modifications des biomes, des sols, des océans et de l'atmosphère sont la cause de plusieurs crises écologiques — changement climatique, déclin de la biodiversité, acidification des océans. Ces problématiques amènent de plus en plus de chercheurs à utiliser la notion d'Anthropocène qui, bien que n'ayant pas une définition scientifique établie, désigne ce changement de paradigme quant à l'influence de l'être humain sur son environnement. Parmi ces perturbations environnementales se trouve une exposition à des composés chimiques polluants, qui peuvent avoir des effets délétères sur la santé humaine. L'un des vecteurs de cette exposition à des composés néfastes est l'atmosphère. Ces effets délétères se manifestent par des maladies respiratoires, cardiovasculaires, ou plus généralement par des réponses inflammatoires touchant l'intégralité de l'organisme et engendrant une hausse de la morbidité et de la mortalité. Ils peuvent être causés par des expositions aigües ou chroniques, dans les environnements confinés (comme le lieu de travail) ou dans l'air extérieur.

De nombreuses activités humaines émettent des polluants dans l'atmosphère : l'industrie, le trafic routier, le chauffage ou encore l'agriculture. Une fois dans l'atmosphère, ces polluants vont être transportés, déposés, subir des transformations physico-chimiques. Il en résulte une grande diversité: des polluants gazeux, comme les oxydes d'azote ou de soufre, ou des polluants particulaires, qui sont des particules liquides ou solides en suspension dans l'atmosphère, aussi appelées aérosols. Ces aérosols sont responsables d'une large partie des effets sanitaires de la pollution atmosphérique, et sont donc l'objet d'un champ d'études important ainsi que d'une surveillance accrue. Certains organismes recommandent des valeurs de concentrations seuils, notamment l'Organisation Mondiale de la Santé, qui se basent sur la littérature scientifique. Pour surveiller les niveaux de pollution, de nombreux réseaux de surveillance ont été mis en place, tels que les différentes AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air) en France, l'AURN (Automatic Urban and Rural Network) au Royaume-Uni ou EMEP en Europe. Ces différents réseaux permettent de surveiller les concentrations et d'avertir la population, mais aussi de contribuer aux travaux de recherche.

Pour les aérosols atmosphériques, les seuils et les mesures sont exprimés en unité de masse à partir des classes de tailles, définies par rapport au diamètre aérodynamique des particules (PM_{10} pour les particules ayant un diamètre inférieur à 10 µm, $PM_{2.5}$ pour les particules ayant un diamètre inférieur à 2,5 µm). En effet, plus un aérosol est fin, plus il pénètre en profondeur dans l'appareil respiratoire et plus il a un impact sanitaire important. Cependant, cette prise en compte de la toxicité par rapport à la taille est aveugle par rapport à la source et à la composition chimique des particules. Or, il a été démontré que cette composition est un facteur important pour déterminer la toxicité spécifique d'un aérosol. Ainsi, depuis une vingtaine d'années a émergé la thématique du Potentiel Oxydant (PO) des aérosols. Le PO est un indicateur qui mesure la capacité d'un aérosol atmosphérique (que ce soit un aérosol spécifique, ou le total des aérosols dans une atmosphère donnée) à engendrer un stress oxydant dans le fluide épithélial pulmonaire en générant des Espèces Réactives de l'Oxygène (ROS). Ces ROS (H_2O_2, radical $HO\cdot$ ou ion superoxyde $O_2\cdot^-$) peuvent consommer les antioxydants

présents dans les poumons, et, en excès, provoquer des réactions inflammatoires et endommager les cellules épithéliales.

Il est donc pertinent de se demander quels sont les sources ou les composés qui influent le plus sur le caractère oxydant des aérosols. Certains travaux sur le PO montrent que les métaux de transition (Cu, Fe et Mn) sont parmi les principaux contributeurs au PO d'un aérosol, à cause de leur capacité à engendrer facilement des réactions d'oxydo-réduction. D'autres études sur la construction de modèles de chimie pulmonaires ont également montré que ces métaux, en étant impliqués dans des réactions d'oxydo-réduction de type Fenton, contribuent à la formation de radicaux libres et de composés oxydants.

Ces résultats semblent donc donner à ces trois métaux une importance particulière dans l'impact sur la santé. Cependant, ces particules métalliques ne font pas l'objet d'un suivi, d'une analyse et d'une régulation aussi rigoureuse que les aérosols en général ou d'autres polluants atmosphériques. Par exemple, ils ne sont à l'heure actuelle pas pris en compte dans les modèles de chimie-transport (CTM), tels que le modèle CHIMERE, notamment car ces métaux ne sont pas réglementés en atmosphère extérieure et qu'il n'y a pas à l'heure actuelle d'inventaires spatialisés de ces trois métaux.

Ainsi, il apparaît intéressant, dans l'objectif de développer une modélisation plus précise de l'impact sanitaire des aérosols atmosphériques, de pouvoir intégrer ces trois métaux — le Cu, le Fe et le Mn — dans les CTM. Ceci peut être une première étape avant d'utiliser ces résultats conjointement avec un modèle de chimie pulmonaire. Cela permettrait sur le long terme d'aller vers une modélisation directe du PO atmosphérique, et donc constituer un outil d'aide à la décision visant directement l'impact sanitaire des aérosols.

Ainsi, dans ce travail de thèse, je me fixe comme premier objectif la création d'inventaires d'émissions spatialisés pour le Cu, le Fe et le Mn sur l'Europe. Ensuite, l'intégration des inventaires développés pour ces métaux dans le modèle de chimie-transport CHIMERE, et la réalisation de simulations pluriannuelles. Enfin, la comparaison des sorties du modèle avec les observations. Dans cette perspective, mon manuscrit est composé de 5 chapitres :

- Le premier chapitre présente le contexte scientifique essentiel à ce travail de thèse, tout d'abord en présentant les caractéristiques principales de l'atmosphère et des polluants atmosphériques, ainsi que leur impact sanitaire. Ce chapitre se poursuit par une présentation des modèles de chimie pulmonaire puis du potentiel oxydant, qui sont des sujets scientifiques importants pour comprendre l'utilité de ce travail. Enfin, nous terminerons par un état des lieux des connaissances sur l'origine du Cu, du Fe et du Mn dans l'atmosphère, ainsi que sur leurs toxicités spécifiques.

- Le deuxième chapitre vise à présenter les différentes bases de données et outils essentiels à la réalisation du travail. Il est divisé en quatre parties. En premier lieu, je détaille les différentes bases de données de mesure de métaux atmosphériques qui ont été utilisées pour aider à la détermination des sources de métaux, mais surtout pour la validation de l'inventaire par la modélisation. Deuxièmement, nous verrons quelles sont les caractéristiques d'un inventaire d'émission et comment ils sont calculés, ainsi que les organismes qui s'occupent de fournir des inventaires aux échelles françaises et

européennes. Troisièmement, j'expliquerai en détail la méthode qui a été mise en place pour calculer des inventaires d'émission de Cu, de Fe et de Mn à l'échelle de l'Europe. Enfin, nous terminerons par une présentation du modèle de chimie-transport CHIMERE, ainsi que les paramètres utilisés et les modifications faites pour la simulation.

– Les troisième et quatrième chapitres présentent les deux articles qui ont été rédigés et soumis pendant ce travail. Le premier, concerne la construction de l'inventaire d'émission européen de Cu, de Fe et de Mn : on y retrouve les principaux résultats, ainsi que leur discussion. Le second porte sur la modélisation des concentrations de Cu, Fe et Mn en se basant sur cet inventaire pour deux années, et la comparaison des sorties du modèle avec les observations.

– Enfin, un ultime chapitre donne une conclusion générale de ce travail, et permettra de donner plusieurs pistes pour son amélioration et son utilisation dans de nouveaux travaux.

Chapitre 1 - Contexte scientifique

1. La pollution particulaire de l'atmosphère

1.1. Généralité sur l'atmosphère et sa composition

Nous pouvons en premier lieu aborder quelques généralités sur l'atmosphère terrestre, sa structure et sa composition avant de nous focaliser sur les particules atmosphériques et plus spécifiquement certains métaux.

L'atmosphère terrestre est une enveloppe faite d'un mélange de gaz, d'environ 600 km d'épaisseur et découpée en plusieurs couches. La plus proche de la surface, la troposphère, est épaisse d'environ 10 km et renferme 80 % de la masse totale de l'atmosphère. Plusieurs phénomènes mettent en mouvement la troposphère. Le premier est la différence de réception de l'énergie solaire au niveau de la surface terrestre. La Terre étant un sphéroïde, la réception est maximale aux latitudes proches de l'équateur, où un rayonnement incident se répartit sur une faible surface, et réduite proche des pôles, où le même rayonnement se répartit sur une surface plus grande. Le deuxième est la force de Coriolis, induite par la rotation de la Terre. Ces deux phénomènes induisent un mouvement global des masses d'air en un système de trois cellules (cellules de Hadley, cellules de Ferrel et cellules polaires) séparées par des courants-jets (polaires et subtropicaux), mais qui est constamment influencé par des effets locaux qui peuvent être très importants.

Le premier kilomètre de la troposphère se nomme la couche limite atmosphérique, qui est séparée du reste de la troposphère par une inversion de température. Cette couche limite atmosphérique est la partie qui est la plus exposée aux activités humaines, donc à la pollution, et dans laquelle nous vivons et respirons.

Parmi les gaz présents, on trouve 78,1 % de diazote, 20,9 % de dioxygène qui sont assez homogènement répartis dans l'atmosphère, puis une myriade de composés présents à l'état de traces dont les concentrations sont plus fortes dans la basse atmosphère, mais avec, pour certains, une très grande hétérogénéité spatiale et temporelle. On trouve notamment les gaz à effet de serre avec environ 0,04 % de dioxyde de carbone. La quantité de ce dernier gaz dans l'atmosphère augmente chaque année, principalement à cause de l'utilisation de combustibles fossiles par les activités humaines. Cette quantité s'élevait à 363 ppm lors de ma naissance en février 1996, à 414 ppm lorsque mon travail a débuté en octobre 2021, et à 422 ppm vers la fin de ce travail, en octobre 2024[1]. Associé à d'autres gaz à effet de serre anthropiques (CH_4, N_2O…), il modifie le bilan radiatif de la Terre et cause le changement climatique que nous connaissons actuellement.

Il existe donc de nombreux autres gaz que l'on trouve à l'état de trace dans l'atmosphère et dont les concentrations sont liées aux activités anthropiques, que ce soit au niveau global ou local. On parle de polluants atmosphériques pour ces espèces qui peuvent avoir des effets délétères sur la

[1] National Aeronautics and Space Administration (NASA), *Carbon Dioxide - Earth Indicator*, lien, dernière consultation : octobre 2025

santé, le bâti, le climat ou sur l'environnement de manière plus générale. Il existe quatre grandes familles de gaz :

- les gaz soufrés, dont le principal polluant est le SO_2 par la combustion de charbon et de pétrole, qui forme des ions sulfates SO_4^{2-} par oxydation ;
- les gaz azotés, comme le N_2O, produit par l'épandage d'engrais azoté, qui est un puissant gaz à effet de serre, ou les oxydes d'azote NO_x, principalement produit par le trafic, qui ont un effet néfaste sur les voies respiratoires et la santé et qui participent à la formation d'ozone O_3, également toxique ;
- les gaz carbonés, décomposés en deux familles : d'un côté les composés organiques volatils (COV), provenant de sources anthropiques ou naturelles, et dont fait partie le méthane CH_4, qui lui est émis par l'agriculture ou par l'industrie et qui est un gaz à effet de serre, et de l'autre les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), provenant de la combustion, et toxiques ;
- les gaz halogénés, comme les chlorofluorocarbures CFC, gaz à effet de serre contribuant à la dégradation de l'ozone stratosphérique.

Ce mélange complexe de gaz est caractérisé pour une partie d'entre eux, les gaz dits réactifs, par une activité chimique intense et des transformations chimiques importantes qui modifient en permanence la composition de l'atmosphère, notamment dans la couche limite. Cette phase gazeuse est également en interaction avec la phase particulaire décrite dans le paragraphe suivant, et pilote fortement les concentrations des aérosols atmosphériques.

1.2. L'aérosol atmosphérique

1.2.1. Description générale

Outre les différents gaz, on trouve dans l'atmosphère des particules liquides ou solides en suspension dans l'air, que l'on nomme aérosols atmosphériques, ou matière particulaire (PM, pour particulate matter), et qui ont une taille variant de plusieurs dizaines de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Ces particules ont un impact délétère sur la santé, ainsi qu'un impact sur le climat en renvoyant ou absorbant une partie du rayonnement solaire et en étant à l'origine de la formation de nuages.

Ces aérosols sont de natures et d'origines extrêmement variées, et peuvent être classés selon leur taille, leur mécanisme de formation ou encore leur composition chimique. Ces trois typologies ne sont pas indépendantes, mais liées les unes aux autres.

1.2.2. Taille des particules

On classe couramment les particules selon leur taille, définie par leur diamètre aérodynamique. Le diamètre aérodynamique d'une particule est le diamètre d'une sphère de densité 1 ayant la même vitesse de sédimentation que la particule considérée. Plusieurs classes de tailles sont couramment utilisées :

- les TSP (Total Suspended Particles, particules totales en suspension) prennent en compte la totalité des particules en suspension, quelle que soit leur taille ;

- les PM_{10} correspondent aux particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 10 µm ;
- les $PM_{2.5}$ correspondent aux particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 2,5 µm, et sont couramment appelées particules fines ou fraction fine de l'aérosol ;
- les PM_{coarse} correspondent aux particules ayant un diamètre aérodynamique compris entre 10 et 2,5 µm, et sont appelées fraction grossière de l'aérosol ;
- les $PM_{0.1}$ ou PUF (Particules Ultra-Fines) correspondent aux particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 100 nm.

Plus une particule est fine, plus elle peut pénétrer en profondeur dans le système respiratoire et donc provoquer des dégâts sur la santé d'un individu. Ceci est une des causes de l'intérêt particulier envers les particules fines, et de l'intérêt plus récent envers les PUF.

La taille d'une particule est liée à son processus de formation. Ceci est particulièrement le cas pour les aérosols secondaires (définis dans la section 1.2.3.2 dans la suite de ce document), si bien que l'on peut découper l'aérosol atmosphérique en plusieurs « modes » de taille d'après ces différents processus de formation. La Figure 1 ci-dessous montre ces différents modes ainsi que la gamme de taille dans laquelle ils se trouvent. Les différents processus et modes de tailles associés sont abordés dans la section suivante.

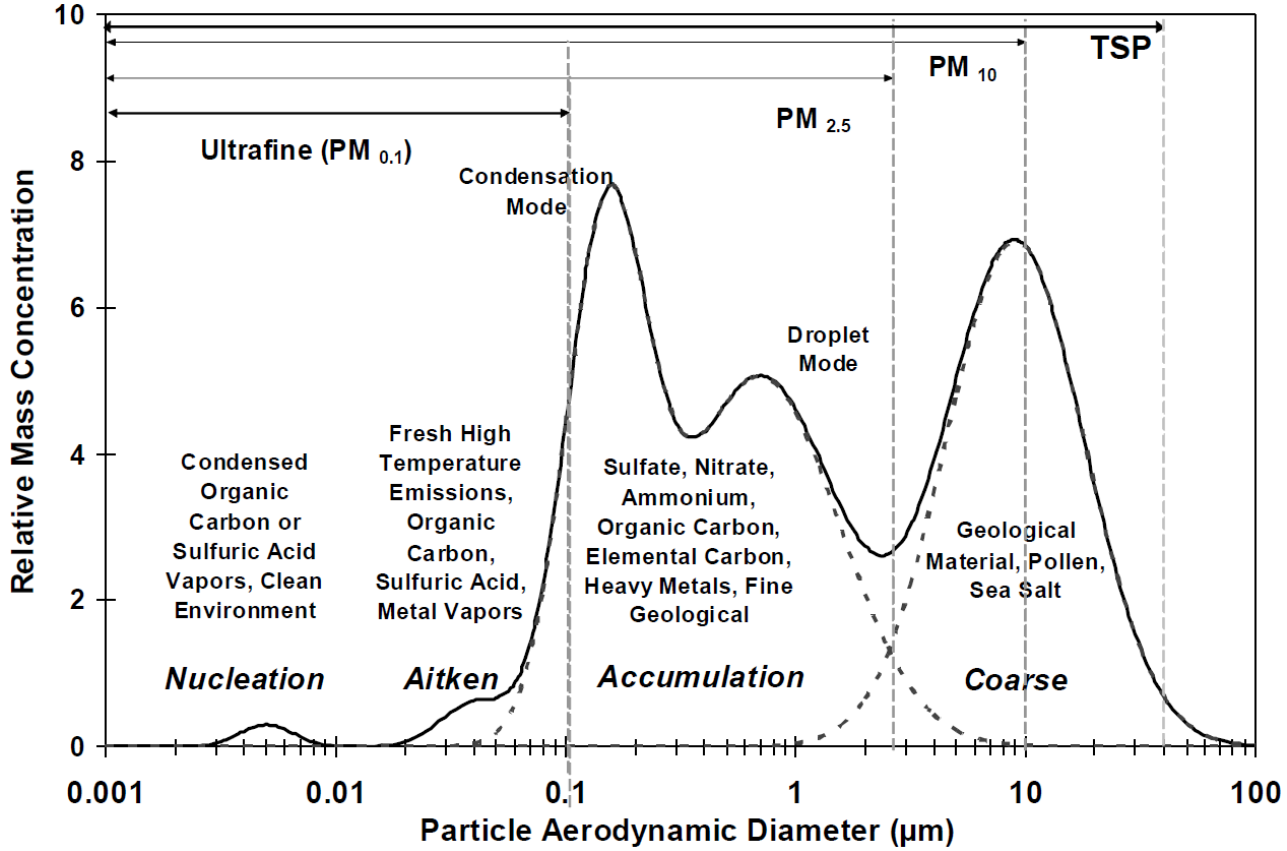


Figure 1 : Illustration des différents modes de taille et de la distribution granulométrique dans l'atmosphère, avec des exemples d'aérosols correspondant (Watson et al., 2010).

1.2.3. Sources des particules

Les aérosols peuvent être primaires ou secondaires. Les premiers sont directement émis dans l'atmosphère par différents procédés. Les seconds sont générés par divers processus physico-chimiques, par exemple via la condensation de molécules gazeuses sur des aérosols préexistants ou la formation de nouvelles particules à partir de précurseurs gazeux.

1.2.3.1. Les aérosols primaires

Parmi les aérosols primaires, on distingue deux grandes catégories de sources. Les sources anthropiques d'un côté, associées aux activités humaines, comme le transport routier ou l'activité industrielle. Les sources naturelles de l'autre, qui incluent l'activité volcanique, les embruns marins ou les poussières désertiques — bien que certaines sources naturelles puissent être impactées par l'activité humaine : la désertification, l'usage des sols, la gestion des forêts et le changement climatique peuvent rétroagir positivement ou négativement sur ces sources.

À titre d'exemple, la Figure 2 montre l'évolution entre 1990 et 2023 de la répartition des principales sources anthropiques de PM_{10} (particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur ou égal à 10 µm) en France métropolitaine. Les émissions y sont réparties en 6 secteurs : industrie de l'énergie, industrie manufacturière, gestion des déchets, usage des bâtiments (dont le chauffage), agriculture et transports. Pendant cette même période, les émissions totales sont passées de 599 kt/an à 239 kt/an, soit une baisse de 60 % (Citepa, 2025), ce qui montre l'effet des réglementations des émissions atmosphériques. Les contributions des différents secteurs changent également, comme celles du secteur de l'industrie de l'énergie, dont la part est presque divisée par 10. Au contraire, la part du secteur agricole augmente presque d'un facteur 2, ce qui correspond à une certaine stabilité en matière d'émission absolue.

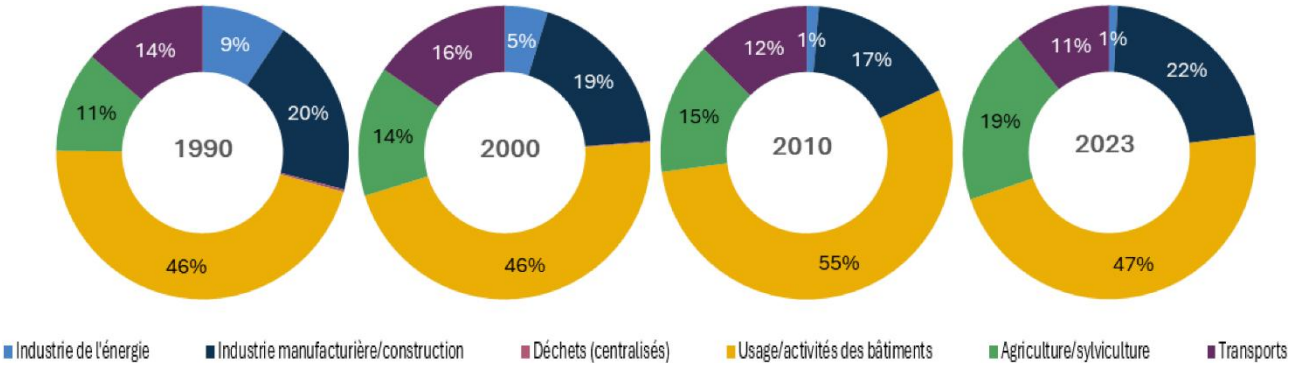


Figure 2 : Répartition des émissions de PM_{10} en France métropolitaine (issu du rapport SECTEN 2025 du Citepa).

Pour les aérosols primaires, la taille varie selon le procédé d'émission. Les processus de combustion forment des particules qui se situent dans le mode d'Aitken et de condensation, dans la fraction fine de l'aérosol. Les procédés mécaniques, tels que le soulèvement des poussières désertiques ou l'abrasion des plaquettes de frein dans le trafic routier, vont eux produire principalement des particules d'un diamètre supérieur à 2,5 µm, se trouvant donc dans la fraction grossière de l'aérosol.

1.2.3.2. Les aérosols secondaires

Outre les émissions, de nouvelles particules se forment à partir de gaz par un processus appelé **nucléation**. Lorsque la sursaturation est suffisamment élevée et qu'il n'y a pas ou peu de surfaces

appropriées pour la condensation (voir ci-dessous), des particules peuvent se former par un processus appelé nucléation homogène (Delmas et al., 2005). Il en résulte la formation de nombreuses particules très petites de taille (de 1 à 10 nm), dans un mode appelé mode de nucléation. Les gaz sujets à la nucléation sont en général polaires et peu volatils, organiques ou inorganiques. On trouve notamment le H_2SO_4 (formé à partir de l'oxydation du SO_2), du HNO_3 (formé à partir de l'oxydation du NO_2), le NH_3 ou encore des composé organiques semi-volatils (COSV).

La **coagulation** est un processus au cours duquel deux particules entrent en collision, en raison de leur mouvement turbulent ou « brownien », pour former une particule plus grosse. Elle est particulièrement efficace lorsque des particules submicroniques sont présentes en forte concentration, car elle est proportionnelle à la surface de l'aérosol. Ce processus entraîne la formation de particules dans un mode dit d'Aitken, entre 10 et 100 nm.

Certains gaz polaires, comme l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'ammoniac et des composés organiques multi-oxydés, peuvent **condenser** sur des particules préexistantes et créer ainsi des particules plus grandes (Delmas et al., 2005). La condensation et l'évaporation à la surface d'un aérosol sont régies par la théorie de la partition des aérosols. La condensation de masse entraîne une augmentation de la masse et du diamètre des particules dans la distribution granulométrique de l'aérosol ; à l'inverse, l'évaporation entraîne une diminution de cette distribution. La condensation participe à la formation du mode d'Aitken et à un mode dit d'accumulation d'un diamètre entre 100 nm et 1 µm. Pour ce dernier mode, le terme accumulation fait référence à une accumulation des particules de cette gamme de taille dans l'atmosphère due à une faible vitesse de dépôt (cf. Chapitre 1 - 1.2.5).

Les différents processus, ainsi que les modes et les tailles associées, sont détaillés dans la Figure 3 ci-dessous.

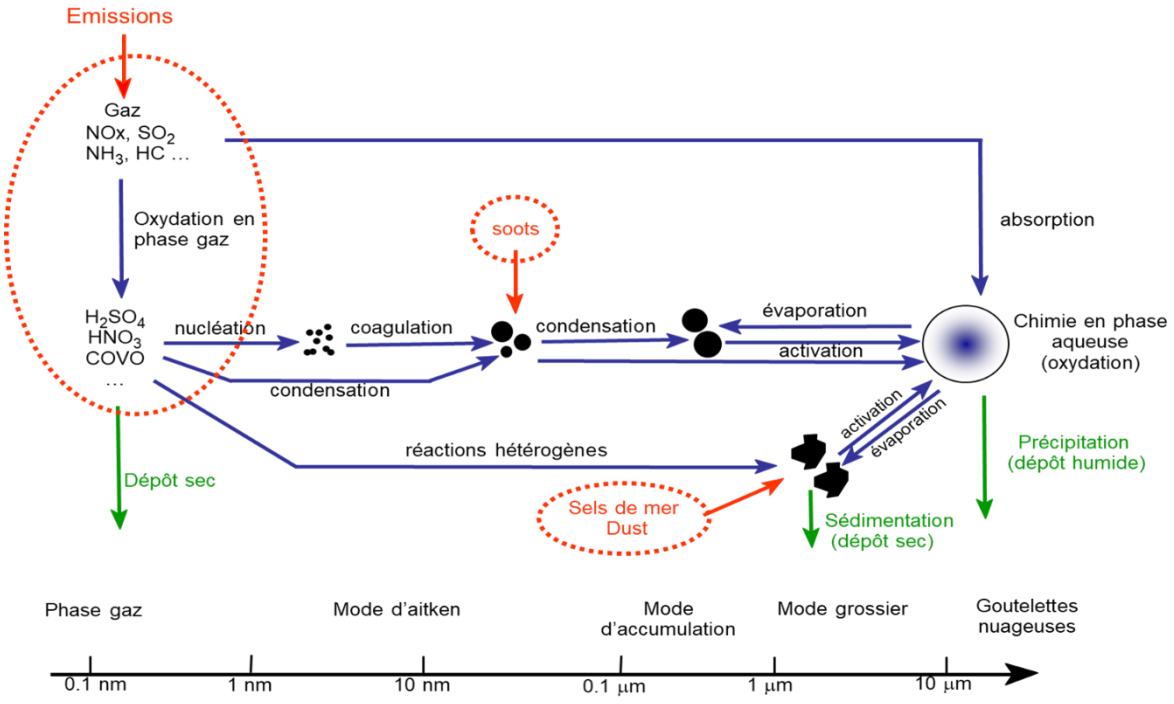


Figure 3 : Schéma représentant les différents processus de formation et d'élimination de différentes particules, ainsi que leurs tailles. Les émissions sont indiquées en rouge, les mécanismes de dépôts en vert et les différents mécanismes physico-chimiques en bleu (Camredon, 2007).

1.2.4. Composition des particules

De par leurs sources d'émissions ou de création variées, on retrouve une certaine variété chimique dans les aérosols atmosphériques. On peut diviser les aérosols en de multiples catégories selon leur composition. Voici ci-dessous quelques exemples d'aérosols selon leur composition :

- les aérosols carbonés organiques (OA pour Organic Aerosol, OC pour Organic Carbon, OM pour Organic Matter), comprenant des molécules composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et qui peuvent être :
    - primaires (POA pour Primary Organic Aerosol) et émises par des sources naturelles (végétation), anthropiques (combustion de combustibles fossiles et de biofuels) ou provenant de feux ouverts de biomasse (feux de forêt) ;
    - secondaires (SOA pour Secondary Organic Aerosol) et formées notamment à partir de composés organiques volatils (COV) ;
- les aérosols carbone suie ou carbone élémentaire (BC pour Black Carbon, EC pour Elementary Carbon), qui sont composés en grande majorité de carbone ;
- les aérosols inorganiques, qui sont composés de nombreuses espèces différentes :
    - ions monoatomiques (Cl-, Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, présents par exemple dans les sels marins),
    - ions polyatomiques (NH_4^+ et NO_3^- provenant notamment des engrais azotés, ou SO_4^{2-} provenant de l'activité anthropique ou de sources marines),
    - métaux réduits ou oxydés (Fe, Al, Cu, Mn, V, Zn, Cr, Cd, Pb, Hg, qui peuvent provenir de sources naturelles comme les poussières désertiques ou de diverses sources anthropiques.

La Figure 4 montre à titre d'exemple des moyennes mensuelles de composition de PM_{10} mesurées à Grenoble, avec la composition de ces particules. On voit que, sur l'ensemble de la période, les aérosols organiques représentent près de la moitié du total des aérosols, avec une forte augmentation lors des mois d'hiver due au double effet du chauffage au bois et de l'abaissement de la couche limite atmosphérique.

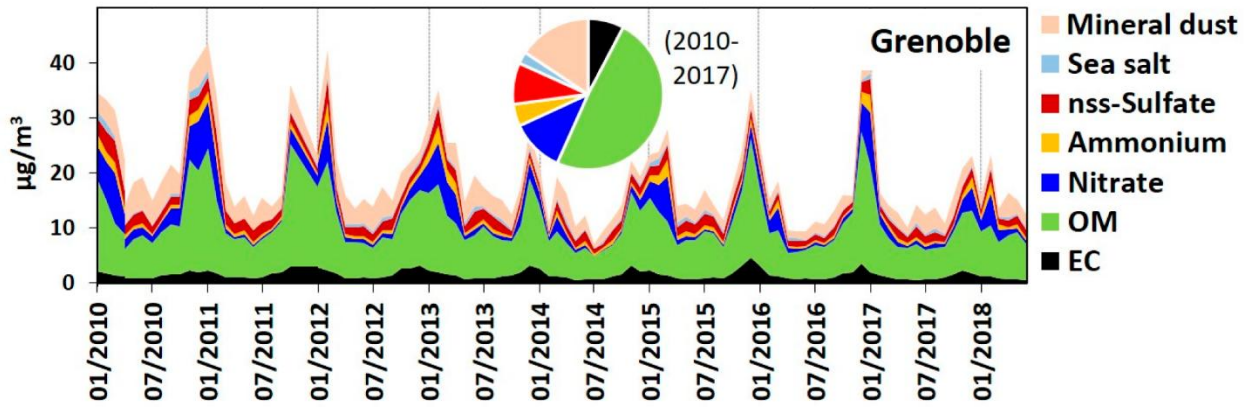


Figure 4 : Composition des PM10 (moyennes mensuelles) sur un site de mesure à Grenoble (adapté de Favez et al., 2021).

1.2.5. Transport et dépôt

Après émission ou formation dans l'atmosphère, les aérosols vont être soumis à d'autres processus : le transport, par l'advection des masses d'air, et le dépôt sec ou humide. Ces phénomènes contrôlent le temps de vie des aérosols, et donc leur capacité à être transportés, et transformés, sur de plus ou moins longues distances.

Concernant le dépôt, on trouve d'abord quatre mécanismes de dépôt, dits de « voie sèche » : la sédimentation, l'impaction, l'interception et la diffusion brownienne ;

- la sédimentation est le dépôt des particules par la gravité ;
- l'impaction est le dépôt qui se produit lorsqu'une particule, en se déplaçant avec le mouvement de l'air, ne peut suivre un changement rapide du courant à cause de son inertie et heurte un obstacle ;
- l'interception est le dépôt d'une particule lorsque celle-ci passe suffisamment près d'une surface se déplaçant avec le mouvement de l'air et entre en contact avec elle ;
- la diffusion brownienne est le déplacement aléatoire causé par les chocs avec les molécules de gaz autour d'une particule, et va participer au mécanisme de la coagulation vu précédemment (cf. Chapitre 1 - 1.2.3.2) ;

La sédimentation, l'impaction et l'interception affectent principalement les particules grossières, alors que la diffusion brownienne sera efficace sur les particules ultra-fines.

Il existe également deux mécanismes qui sont dits de « voie humide » ou de lessivage, le rain-out et le wash-out :

- le rain-out est le lessivage qui se fait à l'intérieur d'un nuage, lorsque les gouttelettes se forment ou croissent, que ce soit en étant des noyaux de condensation ou en se déposant à la surface des gouttelettes ;
- le wash-out est le lessivage qui se fait en dessous du nuage, lorsque les particules vont être capturées par les gouttelettes de pluie ou de neige lors de leur chute.

L'efficacité de ces mécanismes de dépôts secs et humides varie en fonction de la taille de l'aérosol, avec notamment une efficacité plus faible sur une gamme allant de 0,1 à 2 µm (dans le mode d'accumulation, cf. Figure 1), qui correspond à une gamme de taille appelée le « Greenfield gap ».

Comme dit précédemment, les processus de dépôts impactent fortement le temps de vie des particules et donc les distances sur lesquelles ils peuvent être transportés. Une estimation moyenne des temps de vie est donnée dans Desboeufs and Doussin (2018) : les particules de 100 nm de diamètre ont un temps de vie de l'ordre de la journée, celles de 1 µm de l'ordre de la semaine et celles comprises entre 2 et 50 µm de l'ordre de la journée jusqu'à l'heure. En termes de transport, cela signifie que des particules comprises dans le « Greenfield gap » peuvent être transportées entre Paris et Athènes en 10 jours par un vent moyen de 10 km h^{-1}. Ce transport est bien sûr dépendant des conditions météorologiques. Il peut constituer une proportion significative localement et fluctuer en fonction des conditions météorologiques. Selon une étude de Beekmann et al. (2015), 70 % de la masse des particules fines retrouvées en moyenne à Paris proviennent de sources exogènes, alors que Foret et al. (2022) ont mis en évidence la nature très locale des aérosols

franciliens lors d'un épisode de pollution survenu sous des conditions anticycloniques (caractérisées par l'absence de vent).

2. Impact sanitaire et mesures de mitigation

2.1. Historique de la pollution atmosphérique

Historiquement, la pollution était principalement un problème urbain qui découlait de la concentration de nombreuses personnes au même endroit. S'il existait des sources de pollution atmosphérique pendant la période préindustrielle, comme la pollution au plomb pendant la période de l'Empire romain ou la combustion de charbon de mer à Londres pendant le Moyen-Âge[2], la révolution industrielle et l'utilisation massive de combustible fossile ont été la cause de pollutions massives de l'atmosphère à une échelle encore plus importante. Vers la fin du 19e siècle, dans de nombreuses villes européennes, où le charbon était utilisé comme chauffage, apparaissaient en hiver de grands brouillards de particules de combustion appelés « smogs » par contraction de smoke et fog. À Londres, ces smogs sont surnommés « pea soup fog », par rapport à la densité de ces brouillards et leur couleur jaune-vert.

Si l'association entre ces pollutions et les effets délétères sur la santé est envisagée depuis longtemps, l'absence d'outils statistiques et de données permet de discuter cette hypothèse, notamment lorsqu'il est possible d'attribuer les effets de la pollution à d'autres causes (froid, maladies,…). Cependant, à la suite à plusieurs évènements de pollution importante, comme les brouillards toxiques de la Meuse en décembre 1930 (avec une hausse de la mortalité de 10 % sur la période de pollution) ou le smog de Londres de 1952 (avec 12 000 décès attribués à cet évènement, d'après Bell et al, 2004), ce lien est de plus en plus évident, pour la population comme pour les décideurs politiques. Par exemple, le parlement du Royaume-Uni publie en 1956, 4 ans après le smog de Londres, le Clean Air Act, un texte de loi qui introduit plusieurs mesures visant à réduire la pollution atmosphérique. Puis, pendant la deuxième moitié du 20e siècle, avec le développement des connaissances sur la pollution atmosphérique, les polluants les plus importants sont identifiés et des mesures sont prises, comme l'établissement de seuils d'exposition par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS, ou WHO pour World Health Organization) depuis les années 1980, et régulièrement mis à jour.

De nos jours, l'impact de la pollution atmosphérique sur la santé n'est plus remis en question. L'OMS indique, en se basant sur la littérature, que 4,2 millions de morts prématurées sont attribuées à la pollution de l'air extérieure pour l'année 2019, et que 99 % de la population mondiale vit dans des régions où les niveaux de pollution créent un risque accru d'apparition de maladies cardiaques, de maladies pulmonaires, d'accidents vasculaires cérébraux ou de cancers.

[2] United States Environmental Protection Agency (US EPA), *London's Historic "Pea-Soupers"*, lien, dernière consultation : octobre 2025

2.2. Un cas particulier : le plomb (Pb)

Parmi les polluants atmosphériques identifiés se trouve notamment un métal, le plomb (Pb). La toxicité du Pb est connue depuis l'Antiquité, et il était émis en quantité importante dans l'atmosphère pendant la période romaine (McConnell et al., 2018), avec un impact certain sur les populations européennes (McConnell et al., 2025). Synthétisé au début du 20^{e} siècle, le plomb tétraéthyle (PTE) était ajouté comme additif pour carburant afin d'améliorer les performances des moteurs, et a donc été émis en grande quantité dans l'atmosphère.

À partir des années 60 commencent à s'accumuler les preuves sur les effets délétères du Pb sur la santé dans les cas d'exposition à une atmosphère polluée. Les études sur ce sujet ont poussé différents pays à prendre des mesures pour réduire les émissions atmosphériques de Pb en interdisant l'essence plombée. Par exemple, en France, les normes ont petit à petit réduit la quantité de Pb autorisée dans l'essence pendant les années 80, avant que l'essence plombée soit complètement interdite en janvier 2000. À la suite de cette interdiction, le Pb a été remplacé par d'autres additifs déjà existants, comme le méthyl tert-butyl éther (MTBE), déjà utilisé depuis les années 1980. D'après une publication de l'Agence Européenne pour l'Environnement (EEA), cette modification n'a pas particulièrement eu d'impact sur le prix des carburants en Europe[3]. Les émissions de Pb dans le secteur du transport routier sont passées de 3,893 Gg en 1990 à 0,039 en 2000, et cette quantité est restée stable depuis pour atteindre 0,035 en 2023. À titre de comparaison, les émissions totales de Pb sont quant à elles passées de 4,301 Gg en 1990 à 0,279 en 2000 et 0,087 en 2023.

L'historique de l'apparition du Pb dans l'atmosphère au 20e siècle et sa disparition fait écho à d'autres polluants qui ont été pratiquement éliminés de certains pays : les CFC et le SO_2. Si l'on regarde ces exemples, on peut voir que plusieurs éléments doivent être réunis pour éliminer une source de pollution :

- une identification claire et précise d'un polluant, l'étude de son évolution dans l'atmosphère, de ses sources d'émission et de ses impacts sur la santé ;
- une présence dans un faible nombre de sources, ou dans des sources concentrées ;
- une solution technique économiquement abordable et acceptable politiquement ;
- une vulgarisation efficace de la problématique auprès de la population pour qu'elle accepte les solutions et participe à leur mise en place.

2.3. Réglementation actuelle

De nos jours, de nombreuses espèces chimiques présentes dans l'atmosphère font l'objet d'une surveillance, parfois réglementaire, au niveau d'instances nationales ou internationales.

L'OMS publie de nombreux rapports sur la pollution atmosphérique, qui prennent appui sur l'état de la recherche. Elle produit également des lignes directrices, ou valeurs guides, relatives à la qualité de l'air pour plusieurs polluants. Le Tableau 1 ci-dessous présente les valeurs guides qui ont été publiées en 2005 et en 2021.

[3] European Environment Agency (EEA), *Fuel prices and taxes*, lien, dernière consultation : octobre 2025

Polluant	Période visée	Valeur guide 2005	Valeur guide 2021
$PM_{2.5}$ (en µg/m³)	Moyenne annuelle	10	5
	Moyenne sur 24 h	25	15
PM_{10} (en µg/m³)	Moyenne annuelle	20	15
	Moyenne sur 24 h	50	45
O_3 (en µg/m³)	Pic saisonnier	-	60
	Moyenne sur 8 h	100	100
NO_2 (en µg/m³)	Moyenne annuelle	40	10
	Moyenne sur 24 h	-	25
SO_2 (en µg/m³)	Moyenne sur 24 h	20	40
CO (en mg/m³)	Moyenne sur 24 h	-	4

Tableau 1 : Valeurs guide pour la qualité de l'air de l'OMS (adapté de WHO global air quality guidelines, 2021).

Au niveau de l'Union Européenne, certaines directives visent des objectifs précis pour d'autres substances. Par exemple, la Directive (UE) 2024/2881 du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2024[4] concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe présente une série de valeurs à atteindre avant le 1er janvier 2030 pour les différents pays. Outre les 6 polluants présents dans les guidelines de l'OMS, cette directive établit des valeurs seuils pour le benzène, le Pb, l'As, le Cd, le Ni et le benzo(a)pyrène. En France, les seuils réglementaires et les seuils d'alerte découlent généralement des objectifs européens. La surveillance de la qualité de l'air est mise en œuvre par des AASQA (Associations agréées de surveillance de la qualité de l'air), qui effectuent des mesures sur les polluants réglementés, mais qui peuvent également s'intéresser à d'autres polluants.

Le Code du travail français donne également un cadre avec des limites d'exposition professionnelles pour certains agents chimiques dangereux, mais cela ne nous intéresse pas dans le cadre de l'atmosphère et de l'impact sur la population générale.

Il est possible d'émettre une critique sur l'utilisation de seuils réglementaires pour les PM_{10} et les $PM_{2.5}$. Ces seuils prennent en compte la taille d'une particule dans sa toxicité spécifique, les particules plus fines étant plus susceptibles de se déposer dans des zones profondes du système respiratoire (bien qu'il puisse être pertinent d'avoir des seuils spécifiques pour les PUF, qui actuellement sont prises en compte comme une particule ayant un diamètre de 2,5 µm). Cependant, ne considérer que la masse totale d'un aérosol dans un seuil ne permet pas de prendre en compte la composition chimique de cet aérosol : qu'une particule soit composée de chlorure de sodium, de poussières minérales, de molécules de combustion ou de plomb, elle est prise en compte de la même manière dans la masse totale. Cependant, il est prouvé que la composition chimique joue un rôle important dans la toxicité d'un aérosol, tel qu'illustré par l'étude de Park et al. (2018) dans la Figure 5, où des scores de toxicité ont été attribués à des particules d'origine différentes en fonction de leur impact en termes de réponse inflammatoire, de stress oxydant, de génotoxicité ou de cytotoxicité.

[4] EUR-Lex, *Directive (UE) 2024/2881 du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2024 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe*, lien, dernière consultation : octobre 2025

La définition de valeurs-guide de pollution particulaire en fonction de la masse totale de particules constitue une limite dans la prise en compte de la toxicité des aérosols, et il peut être intéressant de trouver d'autres manières d'analyser et de contrôler cette toxicité.

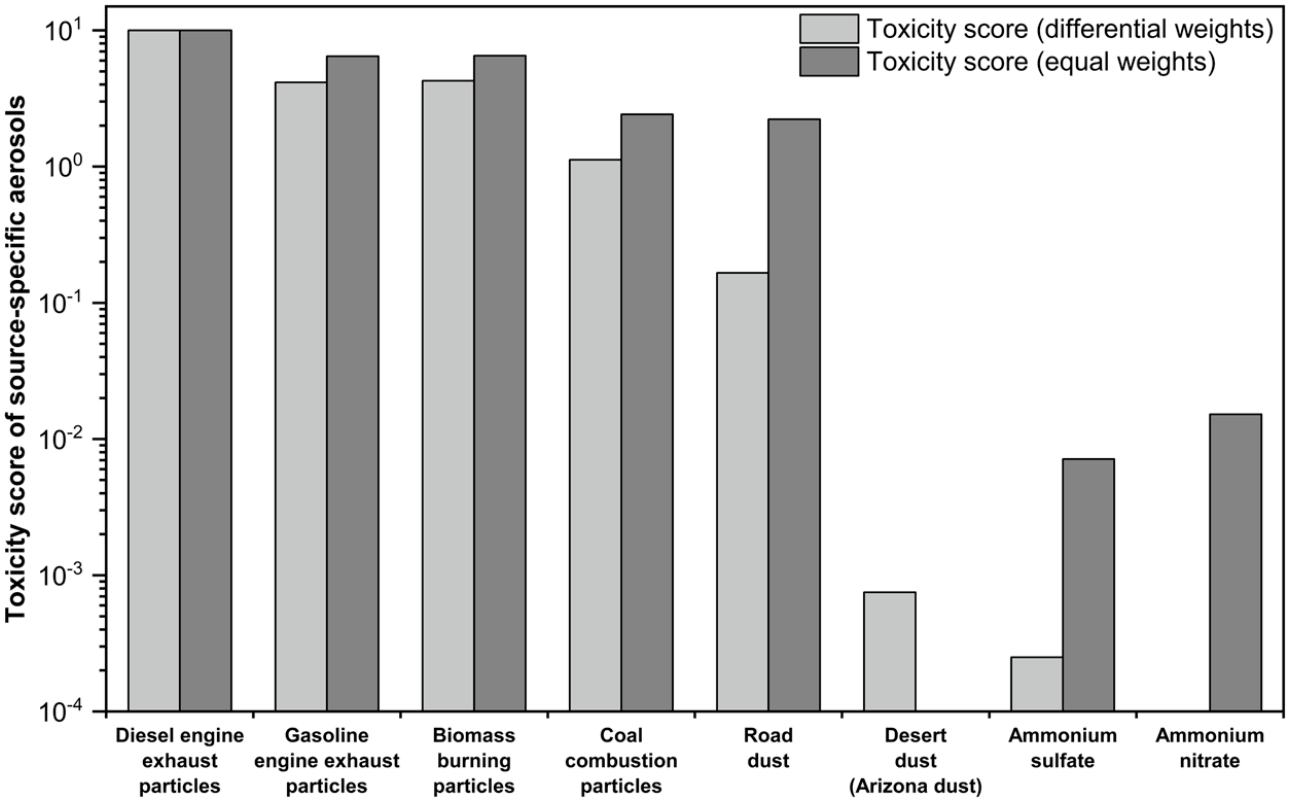


Figure 5 : Scores de toxicité de certaines sources d'aérosols, notées entre 0 et 10 (Park et al., 2018). Les scores sont calculés avec un poids égal pour les différents types de toxicité (equal weights) ou un poids différent basé sur une méthode décrite dans l'article (differential weights). L'échelle de la toxicité est logarithmique.

3. Stress oxydant et Potentiel Oxydant : les métaux comme contributeurs

3.1. Les modèles de chimie pulmonaire

Lorsque les polluants présents dans l'air ambiant sont inhalés, ils se retrouvent dans le système respiratoire et peuvent s'y déposer. La surface des poumons est recouverte par une couche de fluide de revêtement épithélial (ELF), épaisse de quelques micromètres. L'ELF contient des antioxydants, notamment de l'acide ascorbique (Asc ou AA), de l'acide urique (UA), du glutathion (GSH) et de l'α-tocophérol (α-Toc). Dans une atmosphère saine, ces antioxydants vont réagir avec les gaz oxydants de l'atmosphère dissous dans l'ELF, comme le radical HO· ou l'ozone.

Cependant, dans le cas d'une atmosphère polluée, l'aérosol atmosphérique peut également se déposer sur la surface du poumon, et certains composés, comme des métaux de transition ou des quinones, peuvent se dissoudre dans l'ELF et participer aux réactions d'oxydo-réduction qui y ont lieu. Ces réactions sont détaillées dans la Figure 6 ci-dessous, issue du travail de Lelieveld et al. (2021), qui met en œuvre un modèle de chimie pulmonaire développé depuis la fin des années 2000, le KM-SUB-ELF. Une fois dissous, les métaux participent à la formation d'ion superoxyde $O_2^{\cdot-}$, ensuite converti en peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Celui-ci est normalement décomposé en H_2O et O_2 par la catalase. Cependant, cette réaction peut rentrer en compétition avec une réaction de Fenton,

rendue possible par la présence de cuivre et de fer, et qui peut convertir le peroxyde d'hydrogène en radical hydroxyle HO•, très réactif.

Ces différentes espèces ($O_2^{\bullet -}$, H_2O_2, HO•) sont également appelées des espèces réactives de l'oxygène (ROS). Une production trop importante de ROS cause un stress oxydant qui peut endommager des cellules et être néfaste pour la santé (Pizzino et al., 2017).

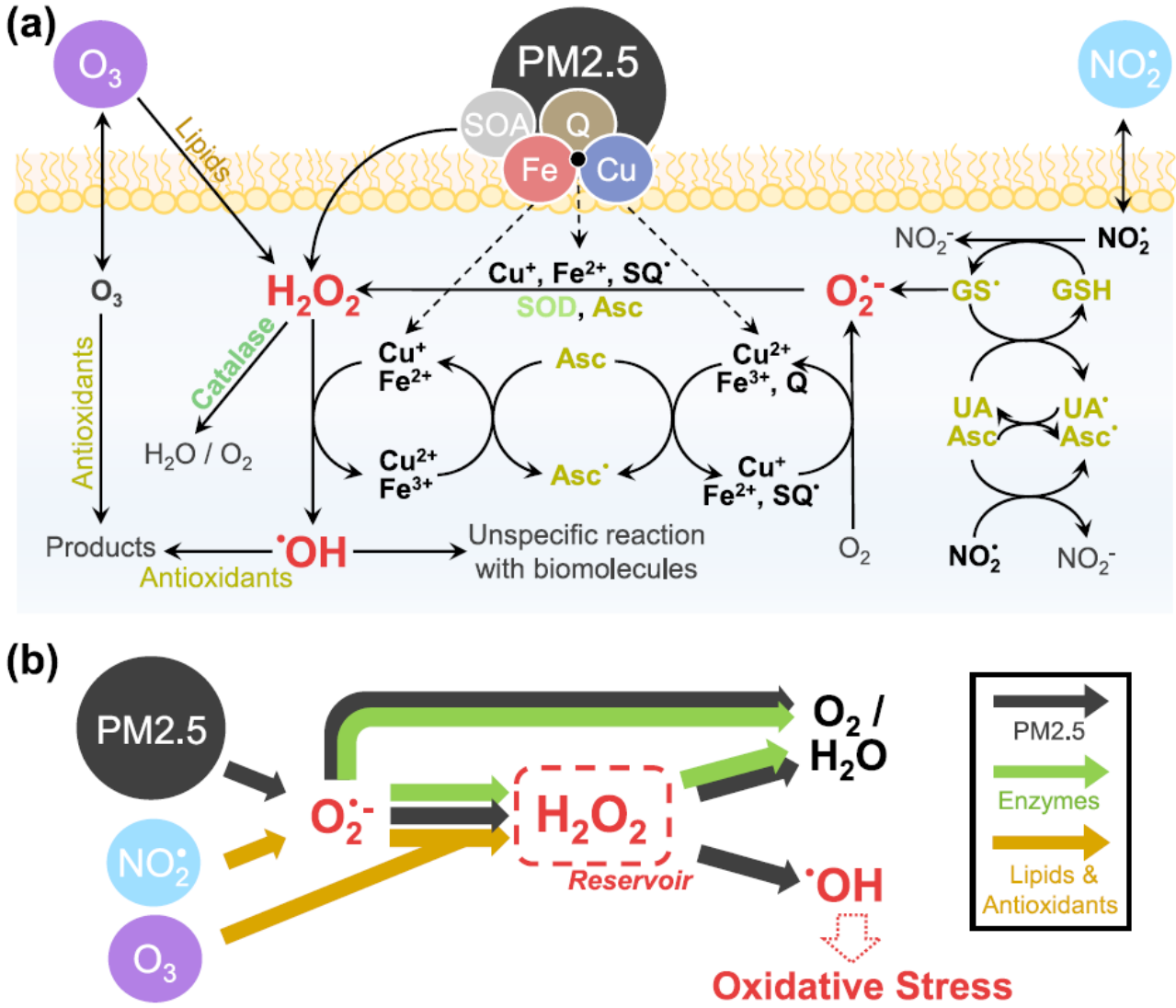


Figure 6 : Schéma des différentes réactions du modèle de chimie pulmonaire KM-SUB-ELF liées aux ROS et aux polluants atmosphériques (a), et résumé des principales voies de réaction (b). Asc est l'acide ascorbique (Asc· sous forme oxydée), GSH le glutathion (GS· sous forme oxydée), UA l'acide urique (UA· sous forme oxydée), SOD les enzymes superoxyde-dismutases, Q les quinones.

3.2. Le Potentiel Oxydant

Pour améliorer l'évaluation sur le terrain de cette toxicité, la communauté a développé une nouvelle métrique : le Potentiel Oxydant (PO, ou OP pour Oxidizing Potential). Il s'agit d'une mesure permettant de déterminer la capacité d'un aérosol mis en solution à générer un stress oxydant une fois dans le système pulmonaire, en mesurant dans un fluide pulmonaire reconstitué sa capacité à dégrader rapidement des antioxydants. Il existe plusieurs méthodes pour mesurer le PO, chacune

basée sur un réducteur différent. Les deux méthodes les plus utilisées sont la méthode DTT (dithiothréitol) ou AA (acide ascorbique). Comme ces méthodes correspondent à la mesure de la vitesse de déplétion d'un réducteur spécifique, le PO s'exprime en $nmol_{réducteur}.min^{-1}.m^{-3}$ d'air. On peut également mesurer un PO par unité de masse de particules. Il s'exprime alors en $nmol_{réducteur}.min^{-1}.\mu g^{-1}$ de particule, et il est possible de le calculer pour une source ou un type d'aérosol particulier, et l'on parle alors de PO intrinsèque.

Pour le moment, il n'existe pas de consensus sur la meilleure méthode pour mesurer le PO, ainsi les différentes méthodes sont utilisées en même temps, car chacune répond différemment aux divers composants de l'aérosol atmosphérique (Gao et al., 2020). Le PO est également un bon indicateur de la production de certains ROS dans les poumons (Fang et al., 2019), et plusieurs études montrent des corrélations entre des métaux de transition et des mesures de PO (Gao et al., 2020 ; Shahpoury et al., 2021 ; Shiraiwa et al., 2017). Parmi les espèces qui contribuent le plus au PO, on trouve trois métaux : le cuivre (Cu), le fer (Fe) et le manganèse (Mn).

4. Les métaux de transition (Cu, Fe, Mn) dans l'atmosphère

Le Cu, le Fe et le Mn sont trois métaux de transition de la 4^{e} période du tableau périodique, et ont tous un caractère actif dans les réactions d'oxydo-réduction. Tous sont naturellement présents dans la croûte terrestre, généralement sous forme de minerai oxydé. On les retrouve aussi dans le corps humain sous forme cationique, où ils sont indispensables pour la réalisation de nombreuses fonctions physiologiques, et ils sont nécessaires à la croissance des plantes (He et al., 2005). Dans ces deux cas, de trop grandes doses se révèlent toxiques. Ils sont également tous utilisés dans l'industrie et dans les activités humaines, à des échelles différentes, et sont présents, à diverses quantités, dans les combustibles fossiles non gazeux et dans la biomasse. Ces trois métaux se retrouvent donc, naturellement ou à cause de l'activité humaine, dans l'atmosphère. Dans cette section, nous présentons les sources et caractéristiques physico-chimiques de ces métaux dans l'atmosphère. Il est anticipé que le Cu, Fe et Mn atmosphériques se trouvent principalement dans la phase particulaire, et suivent alors les transformations de cette phase (distribution de taille, transport, sédimentation, dépôt humide, …).

4.1. Sources des métaux

De façon générale, les sources de Cu, Fe et Mn, comme celles des particules, peuvent être naturelles (poussières désertiques, …) et anthropiques (trafic, processus industriels, …). Ces dernières étant plus importantes sur notre zone d'étude (la France et l'Europe), nous insisterons surtout sur elles.

4.1.1. Le cuivre

Le cuivre est un métal dont les émissions sont étudiées, et dont les sources anthropiques sont connues et estimées. D'après le rapport Secten du Citepa (Citepa, 2025), en France, il y a 3 sources principales. La plus importante est l'abrasion des plaquettes de frein dans le trafic routier. En effet, en raison de ses capacités à absorber et disperser la chaleur, le cuivre est un composant important du revêtement des plaquettes de frein (Grigoratos and Martini, 2015; Hulskotte et al., 2007). Lors du freinage, la friction entre les plaquettes et le disque génère des particules d'abrasion, qui se retrouvent ensuite dans l'atmosphère. Une autre source importante est la combustion des huiles

lubrifiantes pour les moteurs. Ces huiles, en assurant leur fonction de lubrification, vont capturer les particules d'usures qui se créent lors du frottement des différentes pièces du moteur, et se charger en cuivre. Elles contiennent également du cuivre avant d'être utilisées. Ces huiles peuvent s'infiltrer dans la chambre de combustion, et leur contenu être relâché avec les gaz d'échappement (Coufalík et al., 2019). La dernière source importante est l'usure des caténaires des trains : le frottement entre l'archet du train et le fil de contact génère des particules, et ces derniers sont composés quasi exclusivement de cuivre (Burkhardt et al., 2008). Enfin, il existe d'autres sources de moindre importance : combustion de combustibles fossiles solides, de carburant et de biomasse, industrie métallurgique, abrasion des pneumatiques et des routes, incinération des déchets. En termes de sources naturelles, les particules désertiques contiennent du Cu, mais en quantité assez faible (Calzolai et al., 2015 ; Moreno et al., 2006) et ne sont pas prises en compte dans les inventaires d'émission. Enfin, on peut aussi retrouver du Cu dans les particules remises en suspension par l'effet du vent et du trafic routier (Amato et al., 2016), mais cette source n'est pas non plus comprise dans les inventaires d'émission.

En termes de tendance aux émissions, la France émettait 295,74 tonnes de Cu dans l'atmosphère en 1990 pour 314,50 tonnes en 2023, avec un pic en 2010 de 340,22 tonnes. Cette augmentation, puis diminution, cache un changement dans la répartition des sources : la source trafic routier (incluant les émissions de freinage et de combustion d'huile moteur) représentait 60 % des émissions totales en 1990, pour 75 % en 2010 et 76 % en 2023. Cela est dû à la diminution des émissions de cuivre dans les secteurs de l'énergie, de l'industrie et des déchets, permis par une meilleure efficacité des dépoussiéreurs et une amélioration de la performance globale des instruments utilisés.

4.1.2. Le manganèse

On dispose de moins d'informations concernant les émissions de Mn, notamment en Europe. Contrairement au cuivre, il n'y a pas en Europe d'inventaires de manganèse, avec une exception : le National Atmospheric Emissions Inventory (NAEI), l'organisme britannique qui crée les inventaires d'émissions pour le Royaume-Uni, en produit un pour chaque année. L'origine de ce manganèse est principalement, pour l'année 2013, la combustion de biofuel, mais également l'industrie de l'acier et la combustion de charbon. Toutes ces émissions semblent être principalement produites par le secteur industriel. D'autres travaux montrent que l'industrie du manganèse peut être une source locale de pollution au manganèse (Moreno et al., 2011). Le Mn est aussi présent dans les émissions liées au freinage des véhicules (Birmili et al., 2006 ; Grigoratos and Martini, 2015), dans l'abrasion ferroviaire (Bukowiecki et al., 2007 ; Burkhardt et al., 2008) ou plus faiblement dans les poussières désertiques (Calzolai et al., 2015 ; Moreno et al., 2006). Il est aussi possible d'en retrouver dans la resuspension de particules urbaines (Amato et al., 2016). Plusieurs travaux ont tenté de simuler les concentrations de Mn dans l'atmosphère, avec des calculs d'émission : dans le travail de Xu et al. (2019) en Amérique du Nord, le Mn est principalement émis par les poussières minérales et la combustion de biofuel, alors que pour Kajino et al. (2020), au Japon, il provient quasi exclusivement de l'industrie sidérurgique, avec une participation du freinage des véhicules, du ferroviaire et de la combustion.

4.1.3. Le fer

Il n'existe pas à notre connaissance d'inventaire de fer pour aucun pays européen. Cependant, plusieurs travaux ont été faits, à l'échelle globale ou sur d'autres régions que l'Europe, pour tenter d'estimer des émissions de fer, ou ont tenté d'examiner les métaux émis par certaines sources. Parmi les sources de Fe envisagées, les plus importantes sont les émissions liées au trafic ferroviaire (Bukowiecki et al., 2007; Burkhardt et al., 2008; Kajino et al., 2020), au freinage des véhicules routiers (Birmili et al., 2006; Gietl et al., 2010; Kajino et al., 2020), l'industrie sidérurgique (Ito and Miyakawa, 2023; Kajino et al., 2020; Rathod et al., 2020), la combustion anthropique et naturelle (Ito and Miyakawa, 2023; Kajino et al., 2020; Rathod et al., 2020; Wang et al., 2015), les poussières minérales naturelles (Calzolai et al., 2015; Ito and Miyakawa, 2023; Moreno et al., 2006) ou encore la resuspension des particules par le trafic (Amato et al., 2016).

4.2. Solubilité et distribution en taille

Parmi les propriétés physico-chimiques des métaux, leur solubilité est cruciale, car c'est elle qui détermine l'impact des métaux en tant que fertilisant d'écosystèmes naturels, sur la végétation ou dans les océans. Elle détermine également leur rôle de catalyseur en phase aqueuse (cf. Chapitre 1 - 4.3) et module leur impact sur la santé et notamment leur capacité de contribuer à la formation d'espèces ROS dans le liquide pulmonaire (cf. Chapitre 1 - 3.1).

La solubilité des métaux dans la phase aqueuse dépend de la forme chimique ou forme minéralogique sous laquelle ils ont été émis, ainsi que des conditions de vieillissement. Notamment, le pH faible (acide) d'un aérosol transportant des métaux et la présence de composés organiques complexifiant, comme des oxalates, augmentent tous deux la solubilité (Fang et al., 2017). En règle générale, les métaux issus de minéraux sont les moins solubles, et ceux issus des produits de combustion, de taille plus fine et constitués de sels plus solubles, le sont davantage.

Les minéraux composant les poussières désertiques et contenant du fer, tels que l'hématite (Fe_2O_3) et la magnétite Fe_3O_4) sont très peu solubles (<1 %), tandis que pour l'argile la solubilité du fer atteint 4 % (Journet et al., 2008). Néanmoins, la solubilité du fer peut augmenter par l'acidification de l'aérosol (par les acides sulfurique ou nitrique) et la complexation avec des ligands organiques (comme les oxalates) à des valeurs entre 5 et 10 % après quelques jours de vieillissement dans l'atmosphère (Shi et al., 2012). De plus, Baker and Jickells (2006) montrent que plus un aérosol minéral est fin, plus son fer est soluble. Il a été montré que du Cu mesuré en bordure de route, provenant donc entre autres de l'abrasion des plaquettes de frein, peut atteindre des solubilités entre 10 et 100 % (Fang et al., 2017).

Au travers d'une étude PMF (Positive Matrix Factorization, une méthode statistique d'attribution des sources), Gao et al. (2024) ont déterminé des solubilités pour le Mn pour différentes sources pour une ville côtière en Nord-Est de la Chine. Ils trouvent les valeurs les plus faibles pour les poussières désertiques (13 %) et les plus élevées pour l'incinération des déchets (39 %), une source spécifique pour le Mn.

La distribution en taille des particules émises dans l'atmosphère pour le Cu, Fe et Mn dépend fortement de la source d'émission. Les métaux contenus dans les poussières désertiques sont essentiellement émis dans le mode grossier et au-delà, avec une fraction plus faible également dans

les particules fines (Alfaro et al., 1997). Pour les particules générées par frottement mécanique (comme l'abrasion des freins), le mode grossier est également privilégié (Fussell et al., 2022 ; Grigoratos and Martini, 2015). En revanche, les particules issues de la combustion sont principalement émises dans le mode fin (Seinfeld and Pandis, 2016).

4.3. Impact catalytique

Leur capacité à changer de degré d'oxydation confère aux métaux de transition, comme le Cu, Fe et Mn, une capacité à catalyser de nombreuses réactions radicalaires dans l'atmosphère, à la fois dans les gouttelettes nuageuses, et à la surface des particules (Deguillaume et al., 2005). Parmi ces réactions, la réaction de Fenton, déjà mentionnée dans la section 3.1, est particulièrement importante pour la chimie atmosphérique, car elle permet la formation de radicaux HO· en phase aqueuse à partir de H_2O_2. Cette réaction est catalysée par le Fe (bien que le Cu puisse catalyser des réactions similaires, mais on parle alors de réaction de type-Fenton). La réaction de Fenton est décrite ci-dessous dans l'Équation 1.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^-$$

Équation 1 : Réaction de Fenton (Deguillaume et al., 2005).

Un pH inférieur à 5, typique pour des gouttelettes de nuage, favorise cette réaction. Le recyclage du Fe^{3+} vers le Fe^{2+} est possible par une réaction induite par un rayonnement UV.

Une autre réaction d'importance est l'oxydation de SO_2 en H_2SO_4, qui est catalysée par le Fe et le Mn (Deguillaume et al., 2005 ; Seinfeld and Pandis, 2016). Ces métaux peuvent donc contribuer de façon significative à l'acidification des gouttelettes de nuage.

4.4. Impacts sur la santé

Le cuivre est considéré comme toxique lorsqu'il est présent en quantité trop importante dans l'organisme. L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) donne une valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP) à 8 h de 200 µg/m^3, mais elle n'est qu'indicative et n'a donc pas de valeur réglementaire[5]. À titre de comparaison, les concentrations en atmosphère urbaine européenne peuvent atteindre environ 100 ng/m^3. L'inhalation de fumées d'oxydes métalliques, dont le cuivre, peut provoquer une maladie appelée « fièvre des métaux » dont les symptômes s'apparentent à ceux d'une grippe et s'estompent spontanément en 24 à 48 heures. La bouillie bordelaise, un fongicide préparé avec du sulfate de cuivre et de la chaux, peut provoquer en cas d'inhalation répétée une maladie pulmonaire appelée « poumon du viticulteur », ou Vineyard Sprayers' Lung. Le cuivre métallique et certains de ses sels peuvent également être toxiques par voie cutanée ou par voie orale, mais cela sort du cadre de ce travail.

Le fer, en cas d'exposition chronique, peut causer des effets néfastes sur la santé, notamment la sidérose, une maladie pulmonaire qui peut se manifester par des symptômes typiques d'une BPCO lors d'une exposition au fer seul, ou par des fibroses, emphysèmes ou risques accrus de cancer pulmonaire en association avec la silice. Cette maladie est prise en charge au titre de maladie

[5] INRS, *Fiches toxicologiques – Cuivre et composés*, lien, dernière consultation : octobre 2025

professionnelle aux tableaux 44 et 94 de l'annexe II du Code de la Sécurité sociale[6]. L'INRS indique une VLEP non contraignante de 5 mg/m^3 de Fe sur 8 h pour les particules de Fe_2O_3 [7].

En termes d'impact sur la santé, le manganèse est connu pour déclencher une intoxication, nommée manganisme, en cas d'exposition chronique à des concentrations importantes de manganèse, et qui a des effets neurodégénératifs comparables à la maladie de Parkinson. Le manganisme est pris en charge au titre de maladie professionnelle au tableau 39 de l'annexe II du Code de la Sécurité sociale [8]. D'autres effets chroniques, notamment par des fumées de soudage, peuvent être l'apparition de pneumonies, de bronchite chronique ou d'effets irritants sur les muqueuses respiratoires. L'INRS fournit une VLEP indicative, c'est-à-dire non contraignante, de 0,2 mg/m^3 sur 8 heures pour la fraction inhalable et de 0,05 mg/m^3 sur 8 heures pour la fraction alvéolaire[9]. Des valeurs plus restrictives existent en Allemagne et aux États-Unis, avec une limite de 0,1 mg/m^3 pour la fraction inhalable et de 0,02 mg/m^3 pour la fraction alvéolaire. D'autres valeurs guides pour les effets chroniques, plus basses encore, ont été proposées par l'OMS, avec 0,15 µg/m^3 en moyenne annuelle, et par l'INERIS (Institut national de l'environnement industriel et des risques), avec 0,3 µg/m^3 en limite dans l'air ambiant[10].

L'INRS présente en ligne un outil d'évaluation des niveaux d'exposition professionnelle, nommé Exposition aux Agents Chimiques et Biologiques par Situation de Travail. J'ai regardé les données disponibles entre 2002 et 2024. Pour le Cu, la base recense 10 043 mesures, provenant à 47% de fumées de soudage et à 46% de poussières. Pour le Fe, entre les catégories « Fer » et « Fumées de trioxyde de difer, en Fe », on trouve 18 222 mesures, provenant encore principalement de fumées de soudage ou de poussières. Pour le Mn, il y a 526 mesures pour la fraction alvéolaire, et 14 280 pour la fraction inhalable, ayant toujours pour origine principale les fumées de soudage et les poussières. La base ne présente pas l'entièreté des mesures, et il n'est pas possible de connaître avec précision le pourcentage de mesures dépassant la VLEP indicative pour chaque métal. Néanmoins, ce pourcentage est de l'ordre de 5% pour le Cu, entre 5 et 10% pour le Fe, autour de 20% pour la fraction inhalable du Mn et entre 25 et 50% pour sa fraction alvéolaire.Au-delà de ces recommandations, qui concernent avant tout la santé au travail, il n'existe actuellement aucune réglementation de ces métaux pour la qualité de l'air extérieur. Cependant, même en l'absence d'études spécifiques sur leur nocivité dans l'air ambiant aux concentrations habituelles, ces métaux participent à l'impact sanitaire des aérosols par le stress oxydant induit sur le poumon et pour leur contribution au PO, que nous avons déjà discuté plus tôt (cf. Chapitre 1 - 3).

[6] Légifrance, *Code de la sécurité sociale, Annexe II : Tableau n°44*, lien & *Annexe II : Tableau n°94*, lien, dernière consultation : octobre 2025

[7] INRS, *Tableaux des maladies professionnelles – Particules de fer et d'oxyde de fer*, page 11, lien, dernière consultation : octobre 2025

[8] Légifrance, *Code de la sécurité sociale, Annexe II : Tableau n°39*, lien, dernière consultation : octobre 2025

[9] INRS, *Fiches toxicologiques – Dioxyde de manganèse*, lien, dernière consultation : octobre 2025

[10] INERIS, *Manganèse*, lien, dernière consultation : octobre 2025

Chapitre 2 - Méthode

Afin de développer et d'évaluer les inventaires d'émissions de métaux, j'ai tout d'abord collecté une importante base de données regroupant les observations des concentrations de métaux dans l'air ambiant entre 2013 et 2014. Dans un deuxième temps, j'ai utilisé les inventaires déclaratifs de Cu à l'échelle européenne pour construire les inventaires de Fe et Mn. Enfin, ces inventaires ont été intégrés dans le modèle CHIMERE afin de comparer les résultats de simulations aux observations.

1. Observations des concentrations des métaux dans l'air ambiant

Avant de décrire la provenance des données utilisées dans cette thèse, quelques mots sur la représentativité des stations. Les tentatives standard d'évaluation de la représentativité des stations de surveillance de la qualité de l'air in situ classent les sites dans des catégories telles que les sites urbains, suburbains, ruraux ou éloignés. Ces classifications sont définies à partir de proxy. La densité de population (qui peut être considérée comme un proxy des émissions anthropiques) est souvent utilisée pour classer les sites comme urbains, suburbains et ruraux. L'intensité et la nature des sources (trafic, industrie ou bruit de fond) sont utilisées pour affiner la classification et décrire la nature des sources à l'œuvre dans l'environnement proche de la station. Le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air) décrit ces éléments de façon plus précise dans son rapport de 2017 (LCSQA, 2017), qui correspond à la vision française destinée à conseiller les acteurs de la surveillance et ceux qui désireraient implanter des sites de mesures de la pollution de l'air sur un territoire. Des approches plus quantitatives existent et utilisent les données en synergie avec les métadonnées des stations (Gaubert et al., 2014 ; Joly and Peuch, 2012).

1.1. UK-AIR

1.1.1. Description du réseau

Le Department for Environment Food & Rural Affairs (DEFRA) du Royaume-Uni a centralisé une grande partie de ses données de qualité de l'air sur la plateforme en ligne UK-AIR.

Parmi de nombreuses informations, comme des prévisions sur la qualité de l'air au Royaume-Uni ou des informations générales sur la pollution de l'air, les données de mesure issues de plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air britannique sont disponibles. Par exemple, le Automatic Urban and Rural Network (AURN) suit sur de nombreuses stations les concentrations journalières de O_3 (97 stations), de SO_2 (28 stations), de CO (7 stations), de NO_2 (156 stations) et les concentrations horaires de PM_{10} (139 stations) et de $PM_{2.5}$ (150 stations). Il s'agit du plus grand réseau de mesure automatique du Royaume-Uni, et ses données sont par exemple utilisées pour la recherche ou l'information du public de la qualité de l'air en temps réel.

Le Heavy Metal Network (HMN), géré par le National Physical Laboratory (NPL), rassemble plusieurs stations mesurant les concentrations atmosphériques dans la fraction PM_{10} d'arsenic (As), de cadmium (Cd), de chrome (Cr), de cobalt (Co), de nickel (Ni), de plomb (Pb), de sélénium (Se), de vanadium (V), de zinc (Zn), mais également de Cu, de Fe et de Mn. Les mesures sont réalisées à l'aide d'échantillonneurs d'aérosols à faible volume (DIGITEL DPA-14), pendant une semaine sur chaque

site. L'analyse élémentaire est faite avec un ICP-MS dans un des laboratoires du NPL. D'autres informations sur ce réseau sont disponibles sur le site de UK-AIR[11]. Un rapport annuel donne également une description du réseau, des procédures de contrôle et également une analyse des mesures et des tendances (Williams et al., 2024). Au total, 98 stations ont fait partie de ce réseau depuis les années 80, et 24 produisent encore des données.

1.1.2. Données utilisées

Sur la période 2013-2014, 38 stations de mesure de métaux sont disponibles dans la base de données du réseau HMN. Les échantillonneurs utilisés étaient des Partisol 2000B, et non pas les DIGITEL DPA-14 utilisés actuellement. Des informations plus détaillées avec le nom, la typologie, les coordonnées et le nombre de mesures de chaque station sont disponibles dans le Tableau 2. Comme précisé plus haut, toutes les mesures sont des moyennes hebdomadaires.

Nom de la station	Typologie	Latitude	Longitude	Altitude	N(Cu)	N(Fe)	N(Mn)
Auchencorth Moss	Rural background	55.79216	-3.2429	260	63	63	63
Banchory	Rural background	57.076625	-2.534892	130	51	51	51
Beacon Hill	Rural background	52.721994	-1.232292	186	53	53	53
Belfast Centre	Urban background	54.59611	-5.913889	10	28	28	28
Cardiff Llandaff	Urban traffic	51.488197	-3.228471	13	14	14	14
Cardiff Rumney	Urban background	51.508779	-3.122754	20	15	15	15
Chadwell St Mary	Urban background	51.48196	0.370213	30	28	28	28
Cockley Beck	Rural background	54.403489	-3.161372	220	52	52	52
Cwmystwyth	Rural background	52.352436	-3.805317	260	55	55	55
Dartford Bean	Urban background	51.423874	0.288708	90	14	14	14
Detling	Rural background	51.307938	0.58265	182	66	66	66
Eskdalemuir	Rural background	55.31531	-3.206111	255	28	28	28
Harwell	Rural background	51.571078	-1.325283	126	67	67	67
Heigham Holmes	Rural background	52.72715	1.614805	5	66	66	66
London Cromwell Road 2	Urban traffic	51.495483	-0.178709	20	14	14	14
London Marylebone Road	Urban traffic	51.52253	-0.154611	35	29	29	29
London Westminster	Urban background	51.49467	-0.131931	5	28	28	28
Manchester Wythenshawe	Urban traffic	53.383879	-2.277206	62	14	14	14
Monkswood	Rural background	52.403575	-0.236564	40	49	49	49
Motherwell South	Urban background	55.777046	-3.97626	85	14	14	14
Pontardawe Brecon Road	Suburban industrial	51.726513	-3.843442	53	103	103	103
Pontardawe Tawe Terrace	Urban industrial	51.720007	-3.847216	34	103	103	103
Port Talbot Margam	Urban industrial	51.58395	-3.770822	5	29	29	29
Redcar Dormanstown	Suburban background	54.602994	-1.098403	7	14	14	14
Redcar Normanby	Urban background	54.545739	-1.146517	80	14	14	14
Runcorn Weston Point	Urban industrial	53.32623	-2.747128	43	29	29	29
Scunthorpe Low Santon	Urban industrial	53.595833	-0.597236	30	28	28	28
Scunthorpe Town	Urban industrial	53.58634	-0.636811	36	28	28	28
Sheffield Brinsworth	Urban industrial	53.410345	-1.384261	64	37	37	37
Sheffield Centre	Urban background	53.37772	-1.473306	35	10	10	10
Sheffield Devonshire Green	Urban background	53.378622	-1.478096	89	16	16	16
Sheffield Tinsley	Urban background	53.41058	-1.396139	90	95	95	95
Swansea Coedgwilym	Urban background	51.701679	-3.87401	30	106	106	106
Swansea Morriston	Urban traffic	51.662122	-3.921301	16	106	106	106
Walsall Bilston Lane	Urban industrial	52.583131	-2.042801	148	103	103	103
Walsall Centre	Urban background	52.579534	-2.00856	150	14	14	14

[11] UK-AIR, *Heavy Metals Network*, lien, dernière consultation : octobre 2025

Nom de la station	Typologie	Latitude	Longitude	Altitude	N(Cu)	N(Fe)	N(Mn)
Wytham Wood	Rural background	51.770328	-1.332431	158	52	52	52
Yarner Wood	Rural background	50.5976	-3.71651	119	67	67	67

Tableau 2 : Description des données de UK-AIR utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn.

1.2. EBAS

1.2.1. Description de la base de données

Le projet EBAS[12] est une base de données atmosphérique contenant de nombreuses mesures : 868 polluants sur 1384 stations réparties sur 84 pays et sur tous les continents. Plus de 66 types d'instruments différents sont recensés, ainsi que 23 supports différents sur lesquels sont faites les mesures (comme l'aérosol total, la phase gazeuse, les PM_{10}, les précipitations, etc.). Elle est gérée au quotidien par le Norwegian Institute for Air Research (NILU), qui s'occupe de gérer les données collectées et de les mettre à disposition. Chaque organisme qui effectue des mesures peut soumettre ses données, en fournissant les informations nécessaires. Ces mesures doivent également souscrire à une série de règles, de directives et de procédures, qui permettent de garantir la qualité de la base de données. L'avantage de cette base de données est d'être accessible facilement et gratuitement. Parmi tous les polluants enregistrés, plusieurs métaux, notamment le Cu, le Fe et le Mn sont disponibles notamment sur des stations rurales de fond.

1.2.2. Données utilisées

Sur la période 2013-2014, nous avons sélectionné les stations européennes ayant au moins 10 mesures pour les concentrations de Cu, de Fe ou de Mn, mesurées dans les PM_{10}.

Les prélèvements de PM_{10} sont réalisés à l'aide d'échantillonneurs à faibles volumes ou à grand volume, avec peu ou pas d'information sur le modèle de l'appareil utilisé. Les filtres sont ensuite analysés par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) dans la plupart des cas, ou par spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES). Des informations sur les protocoles d'échantillonnage et d'analyse des métaux sont consultables sur la documentation fournie par EMEP/EBAS (Aas and Bohlin-Nizzetto, 2015; Aas et al., 2016).

Toutes les mesures téléchargées sont des données issues de stations de fond rural. Les détails des stations retenues sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous. Les stations faisant déjà partie de la base de données HMN de l'UK-AIR et présentes dans EBAS n'ont pas été prises en compte dans ce tableau.

Nom de la station	Typologie	Latitude	Longitude	Altitude	N(Cu)	N(Fe)	N(Mn)
BE0014R Koksijde	Rural background	51.121389	2.657222	4	714	0	720
DE0001R Westerland	Rural background	54.925556	8.309722	12	104	104	102
DE0002R Waldhof	Rural background	52.802222	10.759444	134	104	104	104
DE0003R Schauinsland	Rural background	47.914722	7.908611	1205	104	104	104
DE0007R Neuglobsow	Rural background	53.166667	13.033333	65	103	104	104
DE0008R Schmücke	Rural background	50.65	10.766667	937	104	104	104
DE0009R Zingst	Rural background	54.436667	12.725	1	52	52	52
ES0009R Campisabolos	Rural background	41.281111	-3.142778	1360	120	0	0

[12] EBAS, lien, dernière consultation : octobre 2025

Nom de la station	Typologie	Latitude	Longitude	Altitude	N(Cu)	N(Fe)	N(Mn)
ES1778R Montseny	Rural background	41.766667	2.35	700	175	198	198
FR0009R Revin	Rural background	49.7	4.433333	390	49	0	0
FR0013R Peyrusse Vieille	Rural background	43.616667	0.183333	200	44	0	0
NO0001R Birkenes	Rural background	58.388611	8.251944	190	103	52	52
PL0005R Diabla Gora	Rural background	54.15	22.066667	157	101	0	0
SI0008R Iskrba	Rural background	45.566667	14.866667	520	353	0	0
SK0004R Stara Lesna	Rural background	49.15	20.283333	808	44	0	0
SK0006R Starina	Rural background	49.05	22.266667	345	73	0	0
SK0007R Topolniky	Rural background	47.96	17.860556	113	39	0	0

Tableau 3 : Description des données EBAS utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn.

1.3. CARA

1.3.1. Description du programme

Le programme CARA (pour « CARActérisation chimique des particules ») est géré par le LCSQA en coopération avec les différentes AASQA. Mis en place en 2008, il vise à améliorer les connaissances sur la chimie et les sources des particules fines, en mettant en place un réseau opérationnel de mesures des PM_{10}, des $PM_{2.5}$ et de leur composition chimique, avec des méthodologies identiques entre les différentes stations de mesure. Une description exhaustive de ce réseau est disponible dans l'étude de Favez et al. (2021) et de nombreux rapports sont accessibles sur le site du LCSQA[13].

1.3.2. Données utilisées

Certaines données du programme CARA nous ont été fournies par l'Institut des Géosciences de l'Environnement (IGE) dans le cadre de ce travail de thèse, pour les années 2013 et 2014. Il s'agit au total de 9 stations mesurant la spéciation des PM_{10}, réparties sur l'ensemble du territoire français et avec des environnements différents, avec des mesures journalières. Ces stations sont détaillées dans le Tableau 4.

Nom de la station	Typologie	Latitude	Longitude	Altitude	N(Cu)	N(Fe)	N(Mn)
Andra-OPE	Rural background	48.55	5.46	386	98	98	98
Grenoble	Urban background	45.16	5.74	219	121	121	121
Lens	Urban background	50.71	2.83	NA	167	167	167
Nogent-sur-Oise	Urban background	49.28	2.48	28	155	106	155
Port-de-Bouc	Urban industrial	43.40	4.98	3	75	79	79
Revin	Rural background	49.91	4.63	394	168	168	168
Roubaix	Urban traffic	50.71	3.18	NA	159	159	159
Strasbourg	Urban traffic	48.59	7.74	139	92	92	92
Talence	Urban background	44.80	-0.59	20	38	12	38

Tableau 4 : Description des données du programme CARA utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn.

1.4. Barcelone

L'IDAEA (Institut d'évaluation environnementale et d'étude de l'eau) est un institut scientifique espagnol qui s'occupe de problématiques scientifiques liées à l'environnement, notamment la

[13] Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA), *Rapports publiés*, lien, dernière consultation : octobre 2025

qualité de l'air et qui produit des données de mesure de pollution. Une station à Barcelone, effectuant des mesures journalières, est particulièrement intéressante pour ce travail. En effet, elle est proche géographiquement d'une station de la base de données EBAS (ES_Montseny) tout en étant d'une typologie différente. Les deux stations se situant en Espagne dans une zone qui peut être soumise à des particules désertiques, cela permettra de comparer l'impact de cette source sur les métaux entre les milieux ruraux et urbains. Des informations sur cette station sont disponibles dans le Tableau 5.

Nom de la station	Typologie	Latitude	Longitude	Altitude	N(Cu)	N(Fe)	N(Mn)
Barcelone	Urban background	41.39	2.16	NA	222	222	222

Tableau 5 : Description des données de l'IDAEA utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn.

1.5. Atmo Auvergne-Rhône-Alpes

Atmo Auvergne-Rhône-Alpes est une AASQA chargée de surveiller et d'étudier la pollution de l'air localement, d'effectuer des mesures de pollution atmosphérique, dont des mesures de métaux. Les données de deux stations urbaines sur la période 2013-2014 ont été récupérées : une située à Lyon, l'autre à Grenoble. Ces mesures sont hebdomadaires. Ces stations sont détaillées dans le Tableau 6.

Nom de la station	Typologie	Latitude	Longitude	Altitude	N(Cu)	N(Fe)	N(Mn)
Grenoble	Urban background	45.1619	5.7356	219	103	0	103
Lyon	Urban background	45.757732	4.854214	160	103	0	103

Tableau 6 : Description des données d'Atmo Auvergne-Rhône-Alpes utilisées dans ce travail. N(Cu), N(Fe) et N(Mn) correspondent respectivement au nombre de données de Cu, de Fe et de Mn.

1.6. Ensemble des données

Finalement, l'ensemble des observations collectées permet d'obtenir une base de données importante pour ce travail. Celle-ci est composée d'un total de 68 stations, dont 32 de fond rural, 18 de fond urbain, 2 de fond péri-urbain, 7 de trafic urbain, 8 d'industriel urbain et 1 d'industriel péri-urbain. La position de ces stations est indiquée dans la Figure 7 ci-dessous. Cette base de données contient au total 6537 mesures de concentrations pour le Cu, 4694 pour le Fe et 5695 pour le Mn (en moyennes journalières ou hebdomadaires). Pour rappel, ces données concernent uniquement les années 2013 et 2014.

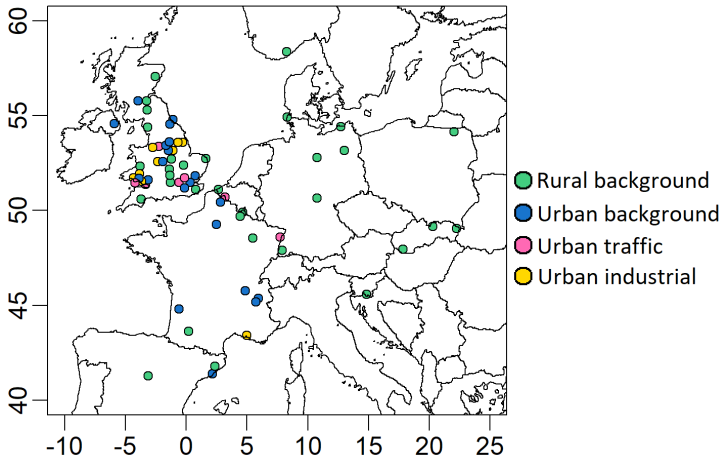


Figure 7 : Position des 68 stations de la base de données de mesures. Les 32 stations de fond rural sont affichées en vert, les 20 stations de fond urbain (dont 2 de fond sub-urbain) en bleu, les 7 stations trafic en rose et les 9 stations industrielles (dont une de fond sub-urbain) en jaune.

2. Description d'un inventaire d'émission

Un inventaire d'émissions est une base de données qui identifie, recense et quantifie les polluants émis dans l'atmosphère pour un polluant donné, dans une zone géographique précise et pendant une période donnée. Ces quantités peuvent également être séparées en plusieurs sources de pollution différentes et secteurs d'activité différents. Ces inventaires peuvent prendre la forme d'un tableau ou d'une carte, auquel cas on parle alors d'inventaire spatialisé ou de cadastre. Chaque inventaire est développé avec un objectif particulier, qui influe sur le choix de la zone géographique, de la période et de la méthode de spatialisation. Un inventaire peut mettre en évidence une différence d'émission entre plusieurs zones géographiques (à l'échelle du pays, du département ou de l'intercommunalité). Il permet également d'analyser les effets de politiques publiques et les mesures de réduction de la pollution de l'air, en analysant l'évolution des émissions d'une période à l'autre. Enfin, il est une porte d'entrée aux études de modélisation de la qualité de l'air et de la santé, en alimentant les modèles atmosphériques comme le modèle CHIMERE (cf. Chapitre 2 - 4).

2.1. Le programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme)

Le programme EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme, Programme Européen de Surveillance et d'Évaluation en français) est un programme scientifique et technique européen, mis en place par la CLRTAP (Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, Convention sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance, en français) et qui dépend de la CEE-NU (Commission Économique pour l'Europe des Nations Unies). L'objectif d'EMEP est de fournir aux gouvernements des pays signataires de la CLRTAP des données scientifiques et une expertise technique sur la pollution atmosphérique, afin de soutenir et d'orienter les politiques de réduction de la pollution. Cela se fait par la réalisation de plusieurs tâches :

- la collecte de données d'émissions de polluants ;
- la modélisation atmosphérique de ces polluants ;
- la mise à disposition de bases de données, de documents scientifiques et de divers rapports à destination des organismes nationaux ou des chercheurs qui étudient la pollution atmosphérique ;

- la surveillance de la qualité de l'air, par la mise en place d'un réseau de stations de mesure de polluants dans l'atmosphère et dans les précipitations.

Parmi les documents qui concernent les inventaires d'émission, on trouve le « Air pollutant emission inventory guidebook » (EMEP/EEA, 2023a), qui est réalisé avec l'aide de l'Agence Européenne pour l'Environnement (EEA). Ce document est décliné en une série de guides, appelés communément « guidebooks EMEP », donnant des indications générales pour la construction d'inventaire d'émissions, ou d'indications particulières pour certains secteurs d'émission, par exemple en fournissant des facteurs d'émission (cf Chapitre 2 - 2.2). Ces guides méthodologiques sont régulièrement mis à jour, la dernière version datant de 2023[14].

2.2. Calculer un inventaire d'émission

Pour le calcul d'une quantité d'émission d'un polluant provenant d'une source spécifique, la formule générique est la suivante :

$$Emission = Activité \times Facteur\ d'émission$$

L'activité correspond à l'ampleur de l'action humaine liée à la source étudiée, et le facteur d'émission (ou FE) à un coefficient correspondant à la quantité de polluant émise dans l'atmosphère lors de la réalisation d'une unité de l'activité. Par exemple, pour les émissions routières liées aux gaz d'échappement, l'activité s'exprime en quantité de kilomètres parcourus par le parc de voiture (en véhicule x kilomètre, ou veh.km), et le FE en quantité de polluant émis par kilomètre parcouru (en g.[veh.km]$^{-1}$).

Cependant, on voit qu'il est possible d'appliquer cette équation à plusieurs niveaux de précision. Dans les inventaires réglementés de type EMEP, ces niveaux sont appelés des tiers : on trouve des méthodes de tier 1, 2 ou 3. Les méthodes de tier 1 sont simples et directes, celles de tier 2 sont plus élaborées, alors que celles de tier 3 sont très complexes et requièrent des données d'entrée extrêmement détaillées ou même des modèles dédiés. Toutes choses étant égales par ailleurs, la précision des émissions augmente donc avec le tier. Ces tiers sont définis comme suit dans les guides méthodologiques EMEP (EMEP/EEA, 2023a) :

« Les méthodes de tier 1 supposent une relation linéaire simple entre les données d'activité et les facteurs d'émission. Ces données proviennent d'informations statistiques facilement disponibles, telles que les statistiques énergétiques, les statistiques de production, les comptages de trafic, la taille de la population, etc. Les facteurs d'émission par défaut de tier 1 sont choisis de manière à représenter des procédés "typiques" ou "moyens" ; ils sont généralement indépendants des technologies utilisées. »

« Les méthodes de tier 2 utilisent les mêmes données d'activité, ou des données similaires, que les méthodes de tier 1, mais appliquent des facteurs d'émission spécifiques à chaque pays, qui doivent être élaborés à partir d'informations spécifiques à chaque pays sur les conditions de procédés, la qualité des combustibles, les technologies de réduction des émissions, etc. Dans de nombreux cas, ces méthodes peuvent également être appliquées à un niveau de détail plus fin, lorsque les

[14] EEA, Publications, *EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2023*, lien, dernière consultation : octobre 2025

données d'activité sont subdivisées en sous-activités présentant des caractéristiques de procédés plus ou moins homogènes. »

« Les méthodes de tier 3 vont au-delà de celles des tiers 1 et 2, et peuvent inclure l'utilisation de données au niveau des installations et/ou de modèles sophistiqués. Parmi les exemples, on peut citer l'utilisation des données issues des registres des rejets et transferts de polluants (PRTR), de données provenant des systèmes d'échange de quotas d'émissions pour les émissions industrielles ou des modèles tels que COPERT pour les émissions du transport routier. »

Pour reprendre l'exemple des émissions routières liées aux gaz d'échappement pour l'Europe, une méthode de tier 1 consisterait à utiliser un FE unique et l'appliquer aux données de ventes de carburants de chaque pays. Une méthode de tier 2 utiliserait des FE moyens européens, et discrétisés selon le type de véhicule, de motorisation et de norme. Une méthode de tier 3 utiliserait le modèle COPERT (Computer Program to Calculate Emissions from Road Transport) pour discrétiser le parc automobile selon les types de véhicule, types de carburant, PTAC (Poid Total Autorisé en Charge), norme, et en obtenant des FE, spécifiques au pays, construits à partir des conditions locales de températures, d'humidité relative, etc., pour obtenir des émissions extrêmement précises ; cet exemple est la méthode utilisée par la plupart des pays européens, dont la France, pour le calcul des émissions liées au trafic.

2.3. Centre on Emission Inventories and Projections (CEIP)

Parmi les différentes équipes d'EMEP, on trouve le CEIP (Centre on Emission Inventories and Projections), qui coordonne les travaux liés aux inventaires d'émission. Ces travaux concernent notamment la compilation des inventaires d'émissions déclarés par les pays signataires de la CLRTAP, le contrôle de la qualité de ces inventaires, et le développement d'inventaires spatialisés utilisables par les modélisateurs. Ces travaux sont accompagnés de rapports méthodologiques.

La CEE-NU publie chaque année des directives pour la déclaration des émissions par les pays (CEE-NU, 2024), mises à disposition sur le site du CEIP[15]. Ces directives imposent la déclaration des émissions pour certains polluants :

- le soufre (SO_X) ;
- les oxydes d'azote (NO_X) ;
- l'ammoniac (NH_3) ;
- les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) ;
- le CO ;
- les PM_{10} ;
- les $PM_{2.5}$;
- le cadmium (Cd) ;
- le plomb (Pb) ;
- le mercure (Hg) ;
- les dioxines et furanes (PCDD/PCDF) ;

[15] EMEP CEIP, *2023 Reporting Guideline*, lien, dernière consultation : octobre 2025

- les polychlorobiphényles (PCB) ;
- l'hexachlorobenzène (HCB) ;
- certains hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : le benzo(a)pyrène (BaP), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF) et indéno (1,2,3-cd)pyrène (IP).

Pour d'autres polluants, la déclaration n'est pas obligatoire, mais encouragé :

- le carbone suie (BC) ;
- les particules totales en suspension (TSP) ;
- l'arsenic (As) ;
- le chrome (Cr) ;
- le cuivre (Cu) ;
- le nickel (Ni) ;
- le sélénium (Se) ;
- le zinc (Zn).

Outre les polluants, le CEIP encourage la déclaration des différentes données d'activité utilisées par les pays pour calculer leurs émissions.

Ainsi, chaque année, les pays signataires doivent déclarer les émissions totales annuelles pour tous les polluants obligatoires mentionnés plus haut. De plus, tous les quatre ans, les pays doivent fournir des émissions spatialisées (actuellement sur une grille de 0,1° x 0,1°). Le CEIP vérifie la cohérence de ces données, et comble les lacunes de ces données déclaratives afin de calculer les inventaires spatialisés. Ceux-ci peuvent être téléchargés sur le site du CEIP[16]. On peut également y trouver les données déclaratives brutes, les données déclaratives corrigées utilisées par les modèles EMEP, ainsi que les données d'activité[17].

2.4. Structure et nomenclatures

L'intérêt d'un inventaire d'émission est également d'avoir des informations sur les quantités émises des différentes sources d'émissions. Ces sources sont réparties au sein de différents secteurs, qui sont définis en utilisant une nomenclature particulière. Il existe deux nomenclatures principales pour les émissions atmosphériques, et qui sont utilisées dans ce travail de thèse : la nomenclature SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution), la nomenclature NFR (Nomenclature For Reporting) et la nomenclature GNFR (Gridded Nomenclature For Reporting). Dans le cadre de cette thèse, nous utiliserons principalement les nomenclatures NFR et GNFR.

De manière générale, ces nomenclatures sont structurées sur plusieurs niveaux, comme montré dans la Figure 8, qui montre un exemple typique d'inventaire d'émission. Ici, le « premier niveau » d'un inventaire pourra être divisé en des catégories Combustion, Transport, etc. Le « deuxième niveau » pourra être la division du secteur Transport en Transport routier, Transport ferroviaire, etc. Un « troisième niveau » pourrait être la division du secteur Transport routier en Échappement, Abrasion des freins, etc.

[16] EMEP CEIP, *Grid emissions in 0.1°x0.1° long-lat resolution*, lien, dernière consultation : octobre 2025
[17] EMEP CEIP, *WebDab, The Emissions Database*, lien, dernière consultation : octobre 2025

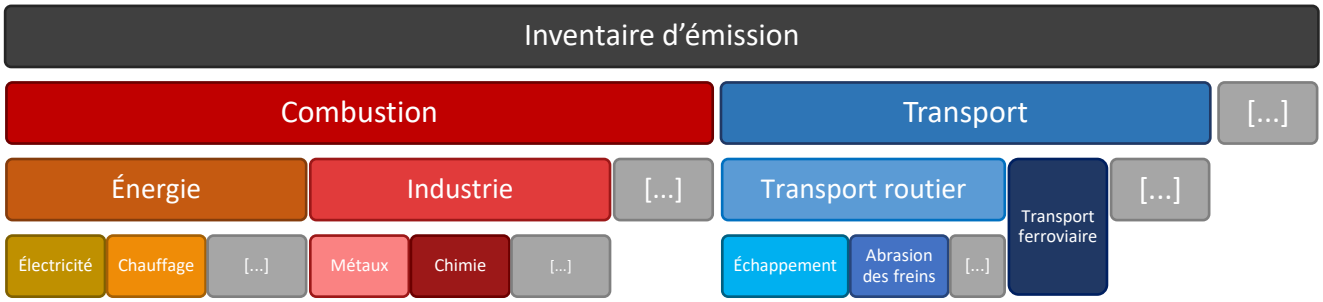


Figure 8 : Schéma explicatif de la structure d'une nomenclature d'un inventaire d'émission, pour une nomenclature fictive.

Ces catégories et leur découpage dépendent d'une logique interne, qui peut varier entre les différentes nomenclatures. Par exemple, dans la nomenclature NFR, les émissions abrasives routières sont séparées entre un secteur pour l'abrasion des freins et des pneus d'un côté, et de l'autre un secteur pour l'abrasion du revêtement de la route. Cela est fait pour séparer les particules provenant du véhicule et celles provenant de la route.

Cependant, on peut noter que même le niveau le plus fin d'une nomenclature n'est pas systématiquement représentatif d'un procédé d'émission particulier. Par exemple, dans la nomenclature NFR, le NFR 1A3c contient l'intégralité des émissions liées au secteur ferroviaire, alors que la nomenclature SNAP comprend différents secteurs pour les émissions dues aux manœuvres des locomotives (080201), aux autorails (080202), aux locomotives (080203), à l'usure des freins, des roues et des rails (080204) et à l'usure des caténaires (080205).

2.4.1. La nomenclature SNAP

La nomenclature SNAP a été créée dans les années 80, dans le cadre du projet CORINAIR (CORe INventory AIR emissions) mis en place par l'EEA. Cette nomenclature a subi des évolutions depuis, et n'est presque plus utilisée aujourd'hui, remplacée par la nomenclature NFR.

Dans cette nomenclature, on peut distinguer les « SNAP » des « sous-SNAP ». Les secteurs SNAP sont définis par un chiffre, et sont au nombre de 11 :

- 01 : Combustion dans les industries de l'énergie et de la transformation de l'énergie ;
- 02 : Combustion hors industrie ;
- 03 : Combustion dans l'industrie manufacturière ;
- 04 : Procédés de production ;
- 05 : Extraction et distribution de combustibles fossiles/énergie géothermique ;
- 06 : Utilisation de solvants et autres produits ;
- 07 : Transport routier ;
- 08 : Autres sources mobiles et machines ;
- 09 : Traitement et élimination des déchets ;
- 10 : Agriculture et sylviculture ;
- 11 : Sources naturelles et puits.

Pour les secteurs « sous-SNAP », ils sont représentés par 2 « niveaux » supplémentaires, chacun représenté par un nombre à 2 chiffres, pour un total de secteurs avec 6 chiffres. Par exemple, le SNAP 07 correspond au transport routier, le sous-SNAP 0701 aux voitures particulières, et le sous-SNAP 070101 aux voitures particulières sur l'autoroute. Le sous-SNAP 070102, lui, correspond aux

voitures particulières sur les routes rurales. Il y a au total 603 secteurs sous-SNAP. La Figure 9 ci-dessous schématise le découpage de plusieurs secteurs de la nomenclature SNAP, en se concentrant sur les SNAPS 01 et 07.

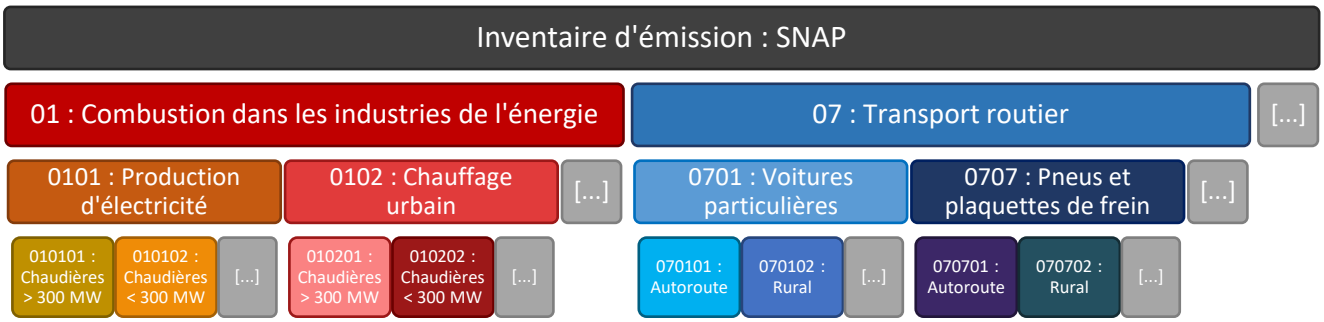


Figure 9 : Schéma explicatif de la structure de la nomenclature SNAP.

2.4.2. La nomenclature NFR

La nomenclature NFR est celle utilisée par le CEIP-EMEP, et requise pour la déclaration des émissions des pays signataires de la CLRTAP. Cette nomenclature est définie par plusieurs niveaux de précision et d'agrégation, qui ont évolué avec le temps. La dernière version de la nomenclature date de 2014 (on parle donc parfois de NFR14) et donne, au niveau principal, 6 secteurs :

- 1 : Énergie ;
- 2 : Procédés industriels ;
- 3 : Agriculture ;
- 5 : Déchets ;
- 6 : Autres ;
- 11 : Sources naturelles.

Une meilleure précision est possible, avec 4 niveaux de précision supplémentaires. Cela est fait en ajoutant une lettre majuscule, puis un chiffre, puis une lettre minuscule, puis un chiffre romain. Par exemple, le secteur NFR 1 représente l'énergie, 1A les activités de combustion, 1A3 le transport, 1A3b le transport routier et 1A3bvi l'usure des pneus et des plaquettes de frein. Au total, il y a 141 secteurs NFR différents. La Figure 10 ci-dessous schématise le découpage de plusieurs secteurs de la nomenclature SNAP, en se concentrant sur le NFR 1 et les émissions routières.

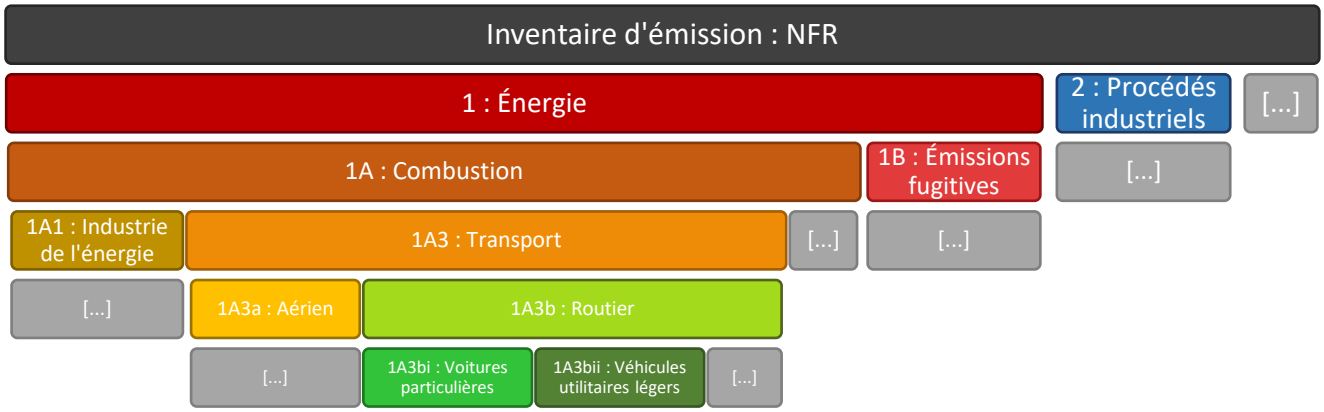


Figure 10 : Schéma explicatif de la structure de la nomenclature NFR.

2.4.3. La nomenclature GNFR

La nomenclature GNFR est une agrégation particulière des secteurs NFR, utilisée pour la spatialisation des données. C'est dans cette nomenclature que les pays signataires de la CLRTAP doivent reporter les émissions spatialisées une fois tous les quatre ans, et c'est elle qui est aussi utilisée pour les données spatialisées fournies par le CEIP. Cette nomenclature n'a qu'un seul niveau, et présente les 17 secteurs ci-dessous. Des détails sur le contenu de ces secteurs ont été ajoutés :

- A_PublicPower : Production d'électricité et de chaleur pour les réseaux publics ;
- B_Industry : Combustion et procédés industriels ;
- C_OtherStatComb : Autres combustions stationnaires (résidentiel, commercial, agricole) ;
- D_Fugitive : Émissions fugitives des combustibles ;
- E_Solvents : Utilisation de solvants ;
- F_RoadTransport : Transport routier ;
- G_Shipping : Navigation intérieure ;
- H_Aviation : Aviation (cycles d'atterrissage/décollage) ;
- I_Offroad : Transport non routier (tracteurs, engins de chantier, etc.) ;
- J_Waste : Traitement des déchets (dont les feux ouverts de déchets) ;
- K_AgriLivestock : Agriculture (élevage) ;
- L_AgriOther : Agriculture (autres activités, dont l'écobuage) ;
- M_Other : Autres sources ;
- N_Natural : Sources naturelles (dont les feux de forêt) ;
- O_AviCruise : Aviation (croisière) ;
- P_IntShipping : Navigation internationale ;
- z_Memo : Autres émissions non comptées dans le total national.

Il est important de noter que les quatre derniers secteurs (N, O, P et z) ne sont pas inclus dans les totaux nationaux. Ils sont simplement fournis à titre informatif et pour assurer la transparence dans la déclaration des émissions à la CEE-NU. Ainsi, on ne trouve pas ces secteurs dans les données d'émissions spatialisées fournies par EMEP.

2.5. Quels inventaires existants ?

Plusieurs inventaires différents seront utilisés dans le cadre de cette thèse, soit parce qu'ils contiennent des données d'émission de métaux, soit parce qu'ils peuvent être utilisés pour améliorer les données existantes ou pour calculer des inventaires manquants.

2.5.1. Inventaires EMEP

Comme mentionné plus haut dans cette section, le CEIP fournit plusieurs inventaires téléchargeables.

Tout d'abord, on trouve les inventaires issus des déclarations des pays signataires de la CLRTAP. Ils sont non spatialisés, concernent tous les polluants obligatoires et tout ou partie des polluants, disponibles en nomenclature NFR et GNFR. Ils s'étendent de 1980 jusqu'à l'année N-2 de l'édition de l'année N (donc 2023 pour l'édition 2025), avec des estimations allant jusqu'à 2050. Dans la suite de ce travail, ils seront nommés « inventaires rapportés », « inventaires déclaratifs » ou

« inventaires non spatialisés ». On trouve, pour les nomenclatures NFR et GNFR, des inventaires de Cu, qui seront étudiés en détail plus bas (cf. Chapitre 2 - 3.2.1). Cependant, le Fe et le Mn n'étant pas des polluants recommandés par EMEP, aucune donnée d'émission n'existe. L'inventaire déclaratif est disponible au téléchargement sur le site du CEIP[18].

Ensuite, on trouve les inventaires spatialisés par le CEIP, calculés à partir des inventaires déclaratifs et des inventaires spatialisés fournis par les pays signataires tous les quatre ans, utilisant la nomenclature GNFR, et s'étendant de 1990 à l'année N-2 de l'édition de l'année N. Par la suite, ces inventaires seront nommés « inventaires spatialisés ». Ils sont calculés si possible en utilisant les données de spatialisation disponibles par pays (consommation de gaz naturel, cheptel, …), ou à défaut en prenant une clé de répartition (population, surface agricole utilisée, longueur de réseau routier, …). Les méthodes utilisées peuvent varier selon les pays. De plus, ces inventaires spatialisés ne concernent que les polluants obligatoires, et il n'existe aucun inventaire spatialisé de Cu, de Fe ou de Mn. L'inventaire spatialisé est disponible au téléchargement sur le site du CEIP[19].

Enfin, bien que ce ne soit pas directement des données d'émissions, le CEIP fournit un inventaire créé à partir des différentes données d'activité déclarées par les différents pays, entre 1990 et l'année N-2 de l'édition de l'année N et avec des estimations jusqu'en 2050. Cet inventaire sera nommé par la suite « inventaire d'activité ». Cependant, cet inventaire est très peu détaillé, et ne suit pas la nomenclature NFR. Par exemple, il n'y a pas de données d'activité sur le trafic ferroviaire, et les données kilométriques ne sont pas découpées par type de véhicule ou type de route. De plus, comme la déclaration de ces données n'est pas obligatoire, il manque parfois certaines informations pour certains pays. Il est donc impossible d'utiliser cet inventaire directement pour générer des inventaires de fer et de manganèse.

2.5.2. Inventaire du Citepa : Ominea

Outre l'inventaire d'EMEP, nous avons également accès à des données d'émission plus précises pour la France. Le Citepa, qui produit l'inventaire français pour le compte du ministère en charge de l'environnement, fournit chaque année le rapport Ominea, un rapport méthodologique sur la construction de l'inventaire français. Celui-ci indique, pour chaque source d'émission et pour chaque type de polluant, les méthodes et les références utilisées. La base de données comprenant les FE et les données d'activités, que l'on appellera par la suite « base de données Ominea », est fournie avec le rapport. Les FE et les données d'activités sont détaillés avec un niveau de précision très important (beaucoup plus précis que le niveau NFR). Ces FE sont spécifiés selon plusieurs catégories :

- les secteurs d'émission NFR et SNAP (141 secteurs NFR et 603 secteurs SNAP) ;
- les types de combustible, selon la nomenclature européenne NAPFUE (77 types) ;
- une sous-catégorisation spécifique au Citepa permettant une meilleure précision pour certains secteurs NFR et SNAP (502 sous-catégories) ;
- les polluants (88 polluants).

[18] EMEP CEIP, *Officially reported emission data*, lien, dernière consultation : octobre 2025
[19] EMEP CEIP, *Grid emissions in 0.1°x0.1° long-lat resolution*, lien, dernière consultation : octobre 2025

Tous ces FE et ces activités sont fournis sur la période de 1990 à l'année N-2 de l'édition de l'année N. Au total, la base de données (proposée au téléchargement sous un format Excel) contient 38 529 lignes de données, FE et activité compris.

Le Cu est explicitement décrit dans le rapport Ominea : on dispose donc des FE de Cu pour de nombreuses sources et des données d'activité nécessaires pour calculer l'inventaire. Cependant, aucune donnée n'est disponible dans le rapport Ominea pour le Fe et pour le Mn. Bien qu'elles ne soient pas liées à Ominea, le Citepa possède certaines données internes qui évaluent des émissions de Mn. Le rapport Ominea ainsi que la base de données Ominea sont téléchargeables sur le site internet du Citepa[20].

2.5.3. Autres inventaires

Les données d'inventaire EMEP et la base de données Ominea sont les deux sources d'information les plus importantes, mais d'autres inventaires existent et peuvent être utiles pour ce travail.

L'organisme britannique s'occupant du calcul des inventaires d'émission du Royaume-Uni, le NAEI, produit chaque année un inventaire d'émission, comme cela a été dit précédemment (cf. Chapitre 1 - 4.1.2), et notamment prend en compte le Mn. Il est possible de télécharger des données d'émission, ainsi que des facteurs d'émission. Cependant, le rapport d'inventaire d'émissions de polluants atmosphériques, l'Informative Inventory Report (IIR) ne mentionne pas explicitement les sources des facteurs d'émissions utilisés pour le Mn.

Il existe également plusieurs travaux scientifiques qui ont calculé des émissions pour le Cu, le Fe et le Mn, généralement pour pouvoir effectuer des simulations atmosphériques à échelle globale ou régionale. Bien que le détail des inventaires en eux-mêmes ne soit généralement pas fourni, et qu'ils concernent des échelles plus larges que des pays, ces travaux apportent des informations sur les sources de ces métaux : cela a déjà été discuté précédemment (cf. Chapitre 1 - 4.1). Ito and Miyakawa (2023) ont développé un inventaire global comprenant le Cu, le Fe et le Mn, nommé IM2023, avec trois secteurs d'émissions : source anthropique, source lithogénique et source pyrogénique. Wang et al. (2015) ont effectué une estimation des émissions globales de Fe dues à la combustion, avec une estimation à 1,3 Tg/an. Enfin, Kajino et al. (2020) ont calculé des inventaires d'émission de métaux de transition pour le Japon, avec le Cu, le Fe et le Mn, nommé le TMI-Japan. Cet inventaire est fait avec une nomenclature spécifique avec 13 secteurs.

3. Construction des inventaires d'émission

Cette section présente la méthode de construction des inventaires d'émission, de Cu dans un premier temps, puis de Fe et de Mn. L'objectif ici est également de montrer cette construction de manière didactique, pour présenter les différentes problématiques qui se sont révélées tout au long du travail de thèse, et la manière dont elles ont été prises en compte. Les résultats obtenus avec la méthode développée seront présentés dans le chapitre suivant.

[20] Citepa, *Méthodologie de l'inventaire – rapport Ominea*, lien, dernière consultation : octobre 2025

3.1. Quelles bornes pour ces inventaires ?

Afin de donner un cadre général à ce travail, et pour orienter les méthodes, j'ai décidé de fixer certaines limites :

- utiliser les données déjà existantes, au meilleur degré de précision possible ;
- se concentrer sur la France, l'Allemagne et le Royaume-Uni, qui sont les pays où est faite la quasi-totalité des mesures dans les bases de données décrites précédemment (cf. Chapitre 2 - 1) ;
- se concentrer sur les autres principaux pays émetteurs de l'Europe de l'Ouest, qui peuvent aussi être proches des sites de mesures ;
- se concentrer sur les pays et les sources pour lesquelles des données sont facilement accessibles ;
- se concentrer sur les sources principales de chaque métal.

Ces limites permettent de poser une base de travail pour cette première modélisation de ces trois métaux à l'échelle européenne. Dans ce cadre de cette première approche, il est légitime de ne pas faire un inventaire d'émission aussi détaillé que ce que l'on peut trouver dans le rapport Ominea décrit précédemment (cf. Chapitre 2 - 2.5.2), et de se concentrer sur les paramètres qui vont affecter le plus fortement cette modélisation. La réalisation d'un inventaire comprenant l'ensemble des sources existantes de ces trois métaux sur l'ensemble des pays européens est une tâche qui dépasserait le cadre de cette thèse.

3.2. Inventaire de Cu

Comme cela a été dit précédemment (cf. Chapitre 2 - 2.5.1), EMEP propose déjà un inventaire déclaratif de cuivre européen, qui est conçu à partir des inventaires nationaux de cuivre, produits par les différents pays membres de la CLRTAP (Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à grande distance).

3.2.1. Description de l'inventaire déclaratif EMEP

L'inventaire de Cu d'EMEP est téléchargeable sur le site internet du CEIP[21]. Il regroupe des données d'émissions déclarées de 1980 à 2023 et des projections de 2025 à 2050, pour les pays membres de la CLRTAP et pour de nombreux polluants, dont le Cu. Les émissions sont classées en utilisant la nomenclature GNFR. Pour le Cu, l'inventaire disponible est un inventaire annuel par pays et non spatialisé.

Cet inventaire est l'inventaire européen de Cu le plus complet à notre connaissance, et nous pouvons le considérer comme le plus fiable a priori. Ainsi, nous nous sommes basés sur lui pour construire un inventaire spatialisé de Cu pour l'Europe et pour développer une méthodologie permettant de construire les inventaires pour les autres métaux (Fe et Mn).

[21] EMEP CEIP, *Officially reported emission data*, lien, dernière consultation : octobre 2025

3.2.2. Limites de l'inventaire déclaratif EMEP

La Figure 11 représente les émissions de Cu déclarées pour l'année 2013 par les pays membres dans l'inventaire EMEP (téléchargement en janvier 2024). On peut observer les quantités émises pour chaque pays, qui peuvent aller de 0 à 571 Mg, ainsi que la répartition entre les différents secteurs GNFR. Cependant, en lisant attentivement ces données, plusieurs doutes apparaissent quant à la fiabilité de cet inventaire : ces observations sont faites puis développées dans les sections suivantes.

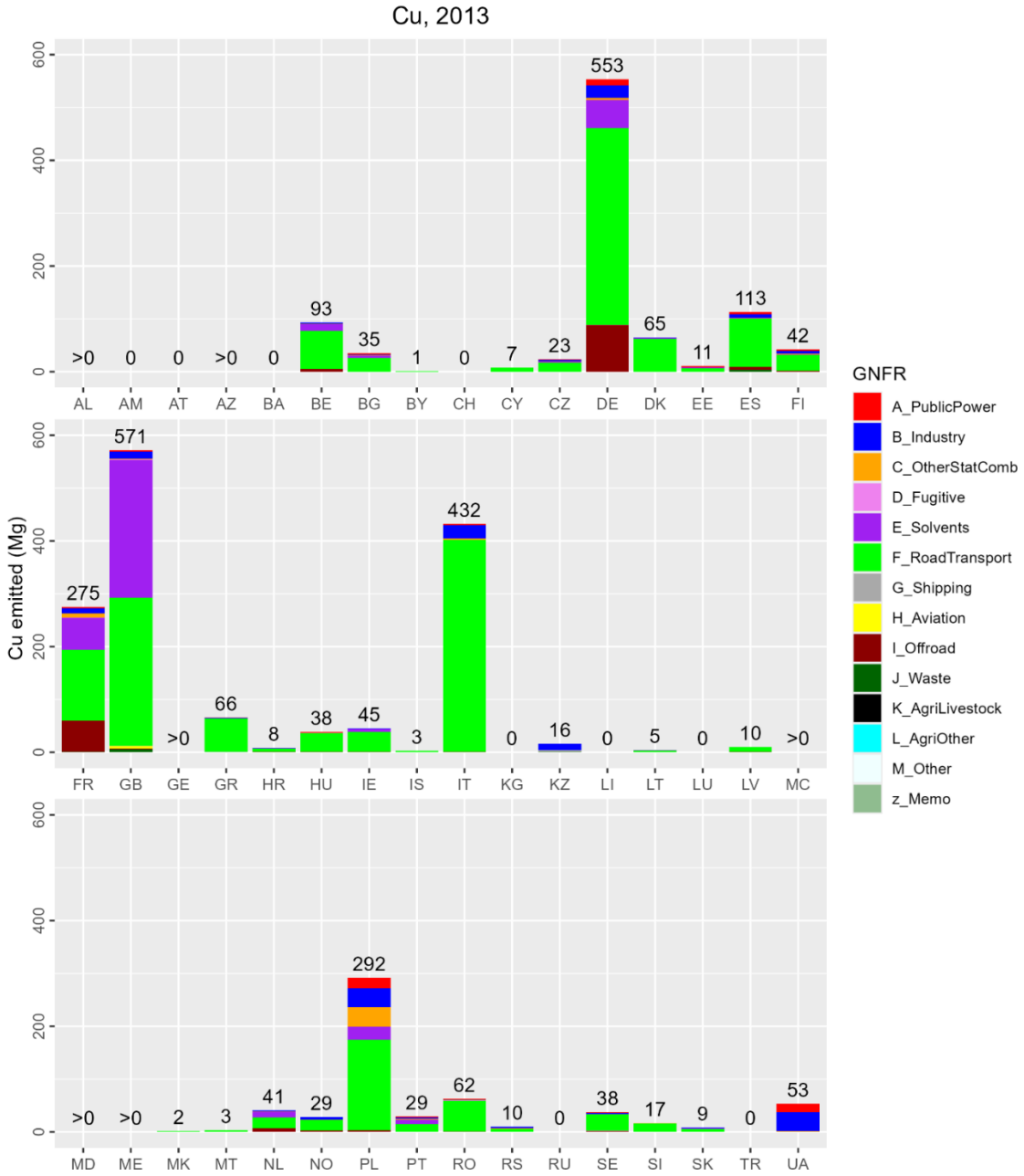


Figure 11 : Inventaire d'émission de Cu, disponible sur le site d'EMEP, pour l'année 2013, pour tous les partis signataires de la CLRTAP (sauf le Canada, l'Union Européenne et les États-Unis), en Mg. La somme de tous les secteurs est indiquée en haut de chaque colonne. Une somme de >0 signifie que la valeur est inférieure à 0.5 Mg, mais non nulle, alors qu'une valeur de 0 indique une valeur d'émission nulle. Les noms des pays sont détaillés dans le Tableau 36.

3.2.2.1. Pays sans inventaire déclaré

La première limite que l'on peut voir dans cet inventaire est une absence d'émission pour de nombreux pays. Ces pays sont l'Arménie, l'Autriche, la Bosnie-Herzégovine, la Suisse, le Kirghizistan, le Liechtenstein, le Luxembourg, la Russie et la Turquie. La simulation que nous voulons réaliser dans le cadre de cette thèse est centrée sur l'Europe de l'Ouest, et l'absence de certains pays pose problème, notamment pour l'Autriche et la Suisse qui sont situées dans ce domaine.

Il est possible de comparer la disponibilité des émissions de Cu avec celles des PM_{10}, pour les mêmes pays et sur la même période, sur la Figure 12. On voit qu'un seul pays, le Kirghizistan, présente des émissions nulles pour les PM_{10}. Cela traduit la différence de moyens mis pour la production d'inventaires d'émission. Ceux-ci varient si les polluants sont réglementés et si la déclaration de leurs émissions est obligatoire, comme pour les PM_{10}, ou si leur déclaration auprès d'EMEP n'est que conseillée, comme pour le Cu.

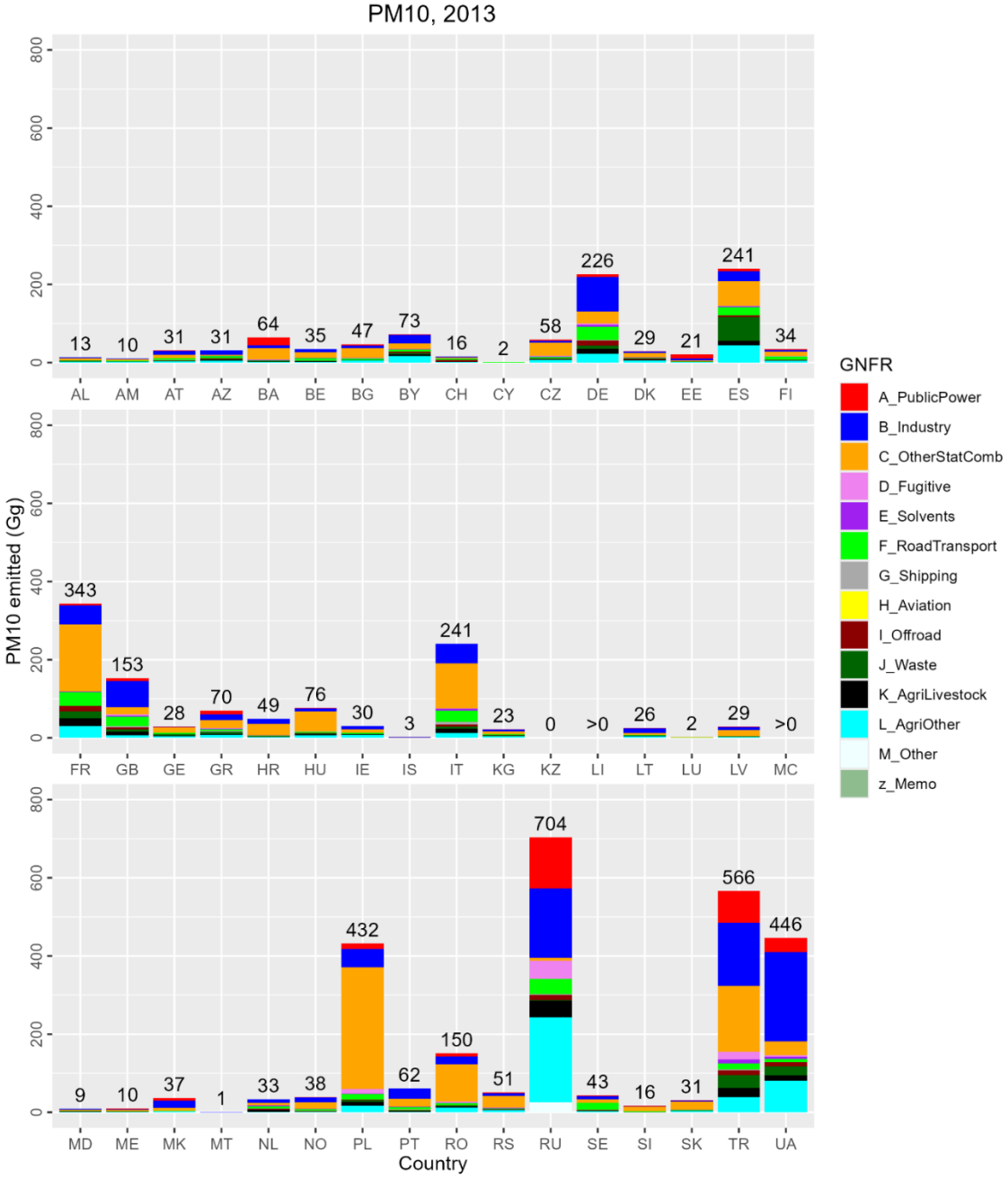


Figure 12 : Inventaire d'émission de PM_{10}, disponible sur le site d'EMEP, pour l'année 2013, pour tous les partis signataires de la CLRTAP (sauf le Canada, l'Union Européenne et les États-Unis). La somme de tous les secteurs est indiquée en haut de chaque colonne. Une somme de >0 signifie que la valeur est inférieure à 0.5 Mg, mais non nulle, alors qu'une valeur de 0 indique une valeur d'émission nulle.

3.2.2.2. Variation quantitative des émissions entre les pays

En plus de l'absence d'émissions pour certains pays, on peut voir une grande différence sur les quantités de Cu émises par les différents pays, notamment si l'on compare les cinq plus gros pays émetteurs de notre domaine : Royaume-Uni, Allemagne, Italie, Pologne et France. Si l'on regarde ce qu'émettent les quatre derniers par rapport au premier, en pourcentage, on trouve que l'Allemagne émet 97 % de ce qu'émet le Royaume-Uni, 76 % pour l'Italie, 51 % pour la Pologne et 48 % pour la France. A priori, il n'est pas raisonnable de penser que le Royaume-Uni émette deux fois plus de Cu que la France. En effet, nous avons vu précédemment (cf. Chapitre 1 - 4.1.1) que le Cu provient principalement du trafic routier, et le Royaume-Uni et la France étant relativement proches démographiquement et en termes de développement urbain, on pourrait s'attendre à des émissions plus proches.

La Figure 13 représente le nombre de kilomètres parcourus par l'ensemble des voitures, véhicules utilitaires, poids lourds et deux roues, sur l'ensemble des routes par pays. Si l'on prend à nouveau l'Allemagne, la France et le Royaume-Uni, et que l'on compare avec les émissions de Cu, on voit que le Royaume-Uni et l'Allemagne émettent chacun deux fois plus de Cu que la France. Cependant, le trafic global est plus faible de 9 % pour le Royaume-Uni, et plus importants de seulement 30 % pour l'Allemagne. Il semble donc que, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que les émissions soient proportionnelles au kilométrage, cela ne soit pas le cas. Cela constitue une estimation au 1er ordre puisque d'autres paramètres, comme la vitesse ou la composition des systèmes de freinage (plaquettes ou disques), pourraient impacter ces émissions.

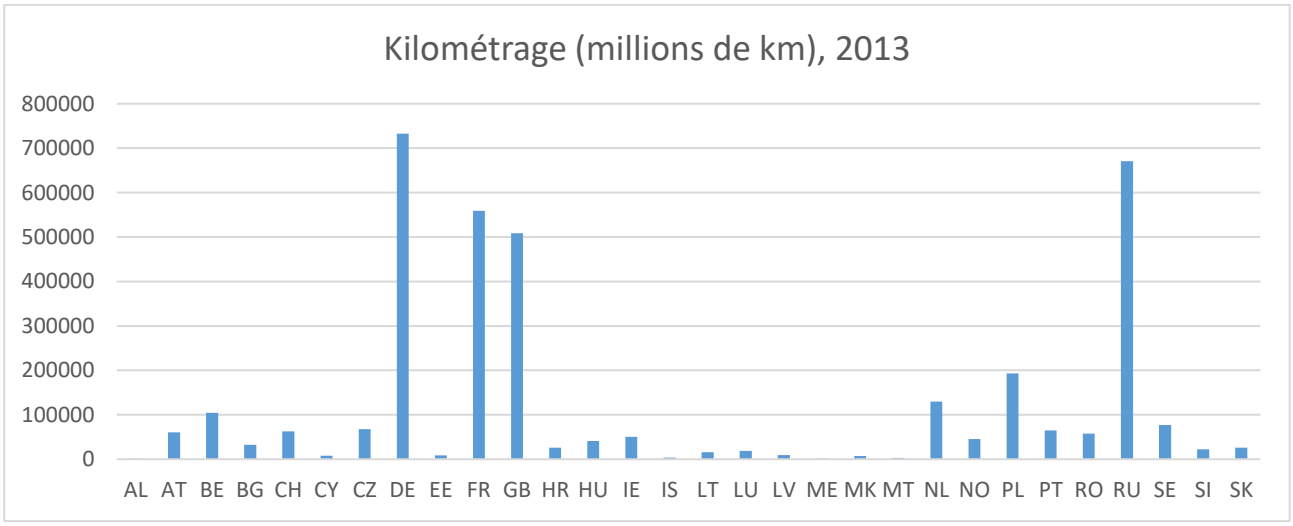


Figure 13 : Données kilométriques européennes, disponibles sur le site d'EMEP, pour l'année 2013. Certains pays n'ont pas de données kilométriques disponibles, ou montrent des valeurs aberrantes (Espagne) et donc n'ont pas été ajoutés sur cette figure.

Si l'on regarde maintenant les pays les moins émetteurs de Cu en Figure 11, on voit qu'ils sont pour la plupart proches de 0. Il est possible de faire la comparaison avec les PM_{10}. Les émissions de PM_{10} des 5 pays les plus émetteurs représentent 54 % du total des émissions. Pour le Cu, ils représentent

70 % du total. Il y a donc une concentration plus importante des émissions de Cu par rapport aux PM_{10} sur les pays fortement émetteurs, ce qui tend à montrer que, a priori, soit les émissions pour les principaux pays émetteurs sont trop importantes, soit beaucoup de pays a priori peu émissifs ont des émissions sous-évaluées. Ces deux hypothèses sont adressées ultérieurement.

3.2.2.3. Variation qualitative des sources entre les pays

On peut également comparer les contributions des différentes sources de Cu pour chaque pays dans l'inventaire, et se poser la question si d'éventuels écarts sont dus à des différences d'activités ou pointent sur des disparités méthodologiques dans la construction de l'inventaire. La source principale, le GNFR F_RoadTransport, en vert, représente le trafic routier. La deuxième source, E_Solvents, en violet, représente l'utilisation de solvants. La troisième source, I_Offroad, en bordeaux, qui représente le trafic non routier. On retrouve donc les trois sources mentionnées précédemment (cf. Chapitre 1 - 4.1.1) : l'usure des freins dans le secteur F_RoadTransport, la combustion de l'huile dans les moteurs à quatre temps dans le secteur E_Solvents, et l'abrasion des caténaires des freins dans le secteur I_Offroad. On voit également quelques sources supplémentaires, dans le secteur industriel (B_Industry, en bleu) et de la combustion (C_OtherStatComb, en orange).

Cependant, une grande disparité des sources de Cu entre les différents pays est visible. Par exemple, l'abrasion des caténaires (I_Offroad) représente 16 % du total pour l'Allemagne et 20 % pour la France, alors qu'elle est faible, voire nulle, pour d'autres pays. Même sans connaissances ou données chiffrées pour le trafic ferroviaire sur les autres pays européens, il est raisonnable de douter du fait que les émissions soient réellement nulles.

La même remarque peut être faite pour la combustion non énergétique des huiles moteur. Ce secteur peut représenter jusqu'à 46 % du total, comme pour le Royaume-Uni, ou être totalement absent pour d'autres. Ceci peut partiellement être expliqué par le fait que la prise en compte de cette source est récente, et que les estimations ont fortement augmentées ces dernières années. Par exemple, les émissions du secteur GNFR E_Solvents pour l'année 2013, ont été estimées à $6{,}5\ 10^{-6}$ Mg en 2015, puis à $8{,}1\ 10^{-4}$ Mg en 2019, à $3{,}1\ 10^{-3}$ Mg en 2020 et enfin à $6{,}0\ 10^{-2}$ Mg en 2021. Cette valeur a peu évolué ensuite. Il est donc possible que cette source ne soit pas encore traitée de façon homogène dans les déclarations nationales des différents pays.

3.2.3. Amélioration de l'inventaire

Nous venons donc de voir qu'il y a plusieurs raisons de douter de la précision de l'inventaire de Cu d'EMEP. Ces imprécisions doivent être étudiées et des corrections doivent être apportées si nécessaire. De plus, cet inventaire ne peut pas en l'état être directement utilisé avec un modèle de chimie-transport, puisqu'il n'est pas spatialisé. Nous allons regarder ces problématiques dans l'ordre suivant :

- spatialiser l'inventaire de Cu ;
- trouver une méthode permettant de faire une estimation des émissions pour les pays qui ne déclarent pas d'émissions de Cu ;
- explorer la raison derrière les différences entre les émissions pour les pays européens, et lorsque c'est nécessaire et possible, appliquer une correction pour avoir des émissions homogènes.

Les sous-sections suivantes présentent les solutions apportées à ces différents points.

3.2.3.1. Spatialiser l'inventaire de Cu

Comme mentionné précédemment (cf. Chapitre 2 - 3.2.1), l'inventaire de Cu disponible sur le site d'EMEP n'est pas spatialisé : nous n'avons accès qu'au total des émissions pour chaque pays et pour chaque année. Pour d'autres polluants, comme les PM_{10} ou les NO_x, EMEP fournit des données spatialisées, qui peuvent ensuite être utilisées avec un modèle de chimie-transport. Un inventaire non spatialisé n'est pas utilisable tel quel.

Pour spatialiser les inventaires de Cu, nous avons décidé d'utiliser comme proxy les inventaires spatialisés de PM_{10}. Ce choix a été fait, car, bien que le Cu soit contenu dans la fraction grossière de l'aérosol atmosphérique et qu'il existe un inventaire spatialisé de PM_{coarse}, il n'existe pas à proprement parler d'inventaire non spatialisé de PM_{coarse} : cet inventaire de PM_{coarse} devrait être calculé à partir de ceux de PM_{10} et de $PM_{2.5}$. Or, le calcul de $PM_{10} - PM_{2.5}$ donne parfois des résultats négatifs pour certains pays. L'utilisation de la spatialisation des PM_{10} comme référence pour la spatialisation du Cu paraît donc plus adaptée avec ce contexte. Également, nous verrons plus loin dans la discussion de la distribution de taille des émissions de métaux dans le chapitre 5, qu'une partie se fait dans le mode fin, argument faveur de l'utilisation de PM_{10} au lieu de $PM_{10} - PM_{2.5}$.

Nous avons donc calculé les rapports Cu/PM_{10} avec les émissions totales par secteur d'activité et par pays, comme indiqué dans l'Équation 2. Ceci permet de prendre en compte, dans la méthode, les différences qualitatives d'émission entre pays.

$$R_{(Cu,\ GNFR,\ pays)} = \frac{Cu_{\ (GNFR,\ pays)}}{PM10_{(GNFR,\ pays)}}$$

Équation 2 : Calcul du rapport Cu/PM_{10} dans les émissions pour la spatialisation de l'inventaire de Cu.

Une fois ces rapports calculés, ils sont appliqués aux émissions de chaque point de coordonnées de l'inventaire d'émission, en utilisant le rapport correspondant au pays et au secteur d'émission donné, comme indiqué dans l'Équation 3.

$$Cu_{(GNFR,\ pays,\ x,\ y)} = R_{(Cu,\ GNFR,\ pays)} \times PM10_{(GNFR,\ \text{pays},\ x,\ y)}$$

Équation 3 : Calcul des émissions spatialisées de Cu à partir des ratios Cu/PM_{10} et des émissions spatialisées de PM_{10}.

Cependant, les émissions de Cu du secteur E_Solvents sont exclusivement constituées de la source « combustion non énergétique des huiles moteurs », qui est liée au trafic. Il faut donc utiliser comme proxy de spatialisation les données de PM_{10} du secteur F_RoadTransport plutôt que du secteur E_Solvents.

Pour cela, nous avons calculé le rapport Cu/PM_{10} pour le GNFR F_RoadTransport en prenant la somme des émissions de Cu des secteurs F_RoadTransport et E_Solvents, comme détaillé dans l'Équation 4. Le rapport Cu/PM_{10} du secteur E_Solvents est mis à 0. Cependant, cette méthode empêchera, lors de la simulation de l'inventaire, de dissocier ces deux secteurs : ils seront regroupés dans une seule source qui représente le trafic en entier.

$$R_{(Cu,\ F_RoadTransport,\ pays)} = \frac{Cu_{\ (F_RoadTransport,\ pays)} + Cu_{\ (E_Solvents,\ pays)}}{PM10_{(F_RoadTransport,\ pays)}}$$

Équation 4 : Calcul du rapport Cu/PM_{10} dans les émissions pour la spatialisation de l'inventaire de Cu, pour le secteur F_Road Transport.

3.2.3.2. Créer des émissions pour les pays qui n'en déclarent pas

Nous avons évoqué précédemment (cf. Chapitre 2 - 3.2.2.1) que tous les pays qui ne déclarent pas d'émissions de Cu déclarent cependant leurs émissions de PM_{10} (exception faite du Kirghizistan, qui est très éloigné des pays européens sur lesquels les efforts sont centrés).

Ainsi, les données dont nous disposons pour construire cette estimation sont les inventaires totaux de PM_{10} de ces pays, ainsi que les inventaires de PM_{10} des pays avant déclaré des émissions de Cu. En reprenant une méthode semblable à celle de la spatialisation (cf. Chapitre 2 - 3.2.3.1), nous avons utilisé pour ce faire des rapports Cu/PM_{10}.

L'idée générale de cette méthode est d'obtenir un rapport Cu/PM_{10} avec les pays ayant déclaré un inventaire de Cu, et l'utiliser avec les données de PM_{10} des autres pays pour obtenir une estimation d'émissions de Cu pour ces pays.

Tout d'abord, nous avons dû établir quels rapports prendre. On peut émettre la supposition que les ratios Cu/PM_{10}, qui correspondent à une « intensité de Cu dans les PM_{10} », dépendent de plusieurs facteurs qui varient pour chaque pays (type de routes et de véhicules, technologie des freins, pourcentage de voies ferrées électrifiées, etc.), et que ces ratios peuvent être très différents pour deux pays pris au hasard. Deux solutions ont été envisagées : soit calculer un ratio unique, en moyennant ceux de tous les pays, soit utiliser pour chaque pays les ratios des pays voisins, en partant du principe que deux pays voisins ont plus de chance d'avoir une intensité de Cu dans les PM_{10} similaire. Nous avons pris la décision d'utiliser la deuxième méthode, car celle-ci peut permettre de conserver des spécificités régionales.

Nous n'avons mis en « voisin » que les pays ayant déjà déclaré leurs émissions de Cu. Par exemple, l'Autriche n'est pas comptée comme un voisin de la Suisse, et inversement, car ces deux pays n'ont pas déclaré d'émission de Cu.

La méthode de calcul des émissions pour les pays n'en déclarant pas se fait en deux temps. Tout d'abord, le total des émissions de Cu est directement contraint, en le calculant avec le rapport Cu/PM_{10} moyen des pays voisins, en émission totale. Une fois ce total établi, il est réparti en plusieurs secteurs d'activité GNFR, en prenant la moyenne de la répartition du Cu dans les différents GNFR pour les pays voisins. Ces étapes sont montrées dans l'Équation 5 et l'Équation 6 ci-dessous.

$$Cu_{(total,\ pays)} = PM10_{(total,\ pays)} \times \frac{1}{n_{voisins}} \times \sum_{voisins} \frac{Cu_{(total,\ voisin)}}{PM10_{(total,\ voisin)}}$$

Équation 5 : Calcul de l'inventaire de Cu pour les pays avec données manquantes, seconde version, calcul du total par pays. La valeur $n_{voisins}$ correspond au nombre de pays voisins au pays concerné.

$$Cu_{(GNFR,\ pays)} = Cu_{(total,\ pays)} \times \frac{1}{n_{voisins}} \times \sum_{voisins} \frac{Cu_{(GNFR,\ voisin)}}{Cu_{(total,\ voisin)}}$$

Équation 6 : Calcul de l'inventaire de Cu pour les pays avec données manquantes, seconde version, calcul de la répartition du total entre les différents secteurs GNFR. La valeur $n_{voisins}$ correspond au nombre de pays voisins au pays concerné.

Le fait de calculer directement un total, et de ne pas utiliser directement des rapports Cu/PM10 des pays voisins pour chaque GNFR permet d'éviter des erreurs causées par les disparités de sources entre les pays déclarant des émissions de Cu.

3.2.3.3. Correction des émissions pour les pays européens

Comme dit précédemment, nous devons regarder les principales différences entre les principaux pays émetteurs pour découvrir les raisons de ces différences. Pour cette analyse, et l'éventuelle modification des émissions, nous utilisons comme référence les émissions françaises. En effet, outre les émissions EMEP, nous avons accès à la base de données Ominea décrite précédemment (cf. Chapitre 2 - 2.5.2) et qui prend en compte le Cu.

En suivant les limites posées pour la construction de ces inventaires (cf. Chapitre 2 - 3.1), la correction des émissions s'est centrée sur les principaux pays émetteurs (Allemagne, France, Italie, Royaume-Uni) et sur les sources principales (freinage, combustion des huiles moteur, transport routier), en utilisant les données auxquelles je pouvais facilement avoir accès.

Par ailleurs, nous avons également effectué quelques modifications mineures sur l'inventaire français. Celles-ci ont été faites, car nous avons trouvé les données nécessaires pendant le travail de recherche, mais elles ne constituent pas un objectif central de cette thèse.

a. Freinage (NFR 1A3bvi) pour l'Allemagne

Sur la Figure 11, nous observons une différence importante dans les émissions du secteur routier (F_RoadTransport), avec un ratio de 2,9 (130 Mg pour la France, 373 Mg pour l'Allemagne), due à une différence dans la déclaration des émissions du NFR 1A3bvi (abrasion des freins et des pneus). Or, d'après la Figure 13, le rapport dans les données de kilométrage est d'un ratio de 1,3 ($5{,}59 \times 10^{11}$ veh.km pour la France, $7{,}32 \times 10^{11}$ veh.km pour l'Allemagne).

Il est possible d'accéder facilement à des informations sur les méthodes de calcul de l'inventaire de Cu allemand, le German Informative Inventory Report, sur le site de l'Umweltbundesamt (UBA)[22]. La méthodologie est détaillée pour de nombreuses sources et, lorsque l'on s'intéresse au NFR 1A3bvi, on trouve une table avec les facteurs d'émission utilisés pour l'abrasion des freins et l'abrasion des pneus[23]. Nous observons que les facteurs donnés ici, pour tous les polluants, varient selon le type de véhicule, mais pas selon le type de route. Cependant, les documents guides d'EMEP (EMEP/EEA, 2025) indiquent que les facteurs d'émissions pour le freinage doivent varier selon la fréquence du freinage des véhicules, qui change selon le type de route. Les facteurs d'émissions sont donc censés être plus élevés pour les routes urbaines, où les freinages sont fréquents sur de courtes distances, que pour les autoroutes, où les freinages sont plus rares, les routes rurales étant situées entre les deux.

Les facteurs d'émissions utilisés par le Citepa pour l'inventaire français, provenant de la base de données Ominea (cf. Chapitre 2 - 2.5.2), montrent qu'il y a un facteur d'émission différent par type de route. De plus, en comparant les facteurs français et allemands dans le Tableau 7 (colonnes a et b), on voit que les facteurs allemands sont très proches des facteurs d'émissions français les plus

[22] Umweltbundesamt (UBA), *German Informative Inventory Report*, lien, dernière consultation : octobre 2025
[23] Umweltbundesamt (UBA), *German Informative Inventory Report, 1.A.3.b vi - Road Transport: Automobile Tyre and Brake Wear*, table 1, lien, dernière consultation : octobre 2025

élevés, ceux pour la ville. Ceci permet donc d'expliquer d'où vient la différence entre les deux inventaires d'émission : la méthodologie est différente.

Facteur d'émission de Cu, µg km^{-1}		(a) France	(b) Allemagne, ancien facteur	(c) Allemagne, nouveau facteur
Voitures particulières (VP)	Autoroute	45,5	385	45,4
	Rural	146		146
	Ville	386		385
Véhicules utilitaires légers (VUL)	Autoroute	66,1	601	68,5
	Rural	204		211
	Ville	580		601
Bus et cars (BC)	Autoroute	560	1680	556
	Rural	876		870
	Ville	1690		1680
Poids lourds (PL)	Autoroute	539	1680	556
	Rural	1020		870
	Ville	1630		1680
Motocyclettes et motos (2R)	Autoroute	22,3	190	22,3
	Rural	115		115
	Ville	190		190

Tableau 7 : Comparaison des facteurs d'émission de Cu par freinage entre la France (a) et l'Allemagne (b), et construction de nouveaux facteurs d'émission pour l'Allemagne (c).

Cependant, il n'y a pas de source indiquée sur le site de l'UBA pour connaître l'origine de ces facteurs d'émission. Étant donné qu'ils sont très proches des facteurs d'émissions pour les routes urbaines, on peut raisonnablement penser que ce sont des facteurs qui étaient bien censés représenter les émissions liées aux routes urbaines allemandes. Ainsi, pour homogénéiser la méthode de calcul des émissions entre la France et l'Allemagne, nous avons utilisé les facteurs allemands comme référence pour les routes urbaines, et appliqué les ratios des facteurs d'émissions français ville/rural et ville/autoroute, comme le montre l'Équation 7.

$$FE\ nouveau_{(DE,\ route,\ véhicule)} = FE\ ancien_{(DE,\ véhicule)} \times \frac{FE_{(FR,\ route,\ véhicule)}}{FE_{(FR,\ urbain,\ véhicule)}}$$

Équation 7 : Calcul de nouveaux facteurs d'émission de Cu pour le freinage routier en Allemagne.

Les nouveaux facteurs d'émission ainsi calculés sont présentés dans le Tableau 7 (colonne c). Pour recalculer les émissions de Cu du secteur F_RoadTransport à partir de ces facteurs d'émission, nous avons utilisé les données de kilométrage de l'UBA qui prennent en compte les dimensions du type de véhicule et du type de route. L'application de ces nouveaux facteurs d'émission diminue les émissions de freinage allemandes de 373 à 183 Mg pour l'année 2013.

b. Freinage (NFR 1A3bvi) pour le Royaume-Uni

On observe également, dans la Figure 11, une différence importante entre les émissions du Royaume-Uni et de la France pour le GNFR F_RoadTransport, avec un ratio de 2,2 (130 Mg pour la France, 280 Mg pour le Royaume-Uni), et qui provient principalement du secteur NFR 1A3bvi. Les données kilométriques de la Figure 13 montrent un ratio de 0,9 ($5{,}59 \times 10^{11}$ veh.km pour la France, $5{,}09 \times 10^{11}$ veh.km pour le Royaume-Uni).

À ma connaissance, les facteurs d'émissions utilisés par le NAEI ne sont pas disponibles publiquement. Sans information, nous ne pouvons que supposer que les facteurs d'émissions

doivent être trop élevés, ou qu'ils suivent une méthodologie semblable à celle de l'Allemagne sans prise en compte de la typologie des routes. Ainsi, j'ai recalculé les émissions de freinage du Royaume-Uni. Pour ce faire, j'ai utilisé la moyenne des facteurs d'émission français et allemands recalculés (Tableau 8). Faute d'accès aux données de kilométrage précises du Royaume-Uni, j'ai utilisé la valeur totale de l'activité du trafic, disponible via EMEP. J'ai ensuite pondéré cette valeur par la moyenne de la répartition des données kilométriques de la France et de l'Allemagne en fonction du type de véhicule (Équation 8).

Facteur d'émission de Cu, µg km^{-1}		**Royaume-Uni nouveaux facteurs**
Voitures particulières	Autoroute	45,4
	Rural	146
	Ville	385
Véhicules utilitaires légers	Autoroute	67,3
	Rural	208
	Ville	590
Bus et cars	Autoroute	558
	Rural	873
	Ville	1680
Poids lourds	Autoroute	547
	Rural	1040
	Ville	1650
Motocyclettes et motos	Autoroute	22,3
	Rural	115
	Ville	190

Tableau 8 : Nouveaux facteurs d'émission de Cu par le freinage pour le Royaume-Uni.

$$Distance_{(UK,\ route,\ véhicule)} = Distance_{(UK,\ total)} \times \frac{1}{2}\left(\frac{Distance_{(FR,\ route,\ véhicule)}}{Distance_{(FR,\ total)}} + \frac{Distance_{(DE,\ route,\ véhicule)}}{Distance_{(DE,\ total)}}\right)$$

Équation 8 : Calcul des données kilométriques pour le Royaume-Uni.

L'application de ces facteurs d'émissions et de ces données kilométriques diminue les émissions de freinage britanniques de 280 à 124 Mg pour l'année 2013, et les rendent nettement plus similaires à celle de la France, qui s'élèvent à 133 Mg sur la même année.

c. Combustion des huiles moteur (NFR 2G) pour le Royaume-Uni

Toujours pour le Royaume-Uni, on observe sur la Figure 11 une différence très importante avec la France et l'Allemagne pour le secteur E_Solvents (261 Mg pour le Royaume-Uni, contre 60,9 Mg pour la France et 52,7 Mg pour l'Allemagne), provenant du secteur NFR 2G (combustion non énergétique des huiles moteur). Si l'on considère à nouveau l'argument des données de kilométrage précédemment évoqué, cette différence paraît peu pertinente et nous avons harmonisé cette valeur d'émission en prenant pour référence la France et l'Allemagne.

Pour ce faire, j'ai pondéré les émissions de Cu provenant du secteur 1A3bvi du Royaume-Uni par la moyenne des secteurs 2G et 1A3bvi de la France et de l'Allemagne. L'Équation 9 détaille ce calcul. Les valeurs utilisées pour le secteur 1A3bvi sont les valeurs corrigées telles que décrites plus haut dans cette section.

$$2G_{(UK)} = \ 1A3bvi_{(UK)} \times \frac{1}{2} \times \left(\frac{2G_{(FR)}}{1A3bvi_{(FR)}} + \frac{2G_{(DE)}}{1A3bvi_{(DE)}}\right)$$

Équation 9 : Calcul des émissions de Cu pour le secteur 2G pour le Royaume-Uni.

L'utilisation de cette équation diminue drastiquement les émissions de Cu britanniques provenant de ce secteur, de 261 Mg à 36 Mg pour l'année 2013.

d. Transport routier (GNFR F_RoadTransport) pour l'Italie

Toujours sur la Figure 11, on observe une différence importante dans le secteur routier (F_RoadTransport) avec un ratio de 3,1 (130 Mg pour la France, 401 Mg pour l'Italie). Cependant, nous ne disposons d'aucune information sur les données de kilométrage en Italie, et nous ne pouvons donc pas appliquer la même méthode que précédemment.

J'ai donc pondéré les émissions totales de PM_{10} de l'Italie par la moyenne des rapports d'émissions entre le Cu et les PM_{10} de la France, de l'Allemagne et du Royaume-Uni du secteur F_RoadTransport. Il n'est pas possible ici de travailler avec les rapports Cu/PM_{10} au niveau du secteur NFR 1A3bvi. En effet, si les inventaires de Cu ont été corrigés précédemment au niveau de ce secteur NFR, nous n'avons pas tenté d'appliquer ces corrections pour les PM_{10}, car, pour ce secteur et ce polluant, les émissions issues de l'abrasion des pneus doivent aussi être prises en compte. Calculer la pondération au niveau du secteur GNFR F_RoadTransport permet donc de calculer une « intensité de Cu » sur l'ensemble des émissions liées au secteur trafic (exception faite des émissions liées au secteur NFR 2G). Le calcul est détaillé dans l'Équation 10.

$$Cu_{(F_{Road},\ IT)} = PM10_{(F_{Road},\ IT)} \times \frac{1}{3} \times \left(\frac{Cu_{(F_{Road},\ DE)}}{PM10_{(F_{Road},\ DE)}} + \frac{Cu_{(F_{Road},\ FR)}}{PM10_{(F_{Road},\ FR)}} + \frac{Cu_{(F_{Road},\ GB)}}{PM10_{(F_{Road},\ GB)}} \right)$$

Équation 10 : Calcul des émissions de Cu pour le secteur routier, pour l'Italie.

Cette méthode diminue les émissions routières de cuivre en Italie, qui passent de 401 Mg à 182 Mg pour l'année 2013.

e. Feux ouverts de déchets verts (NFR 5C2) pour la France

Parmi les secteurs d'émissions non évalués par le Citepa pour le Cu, on trouve les feux ouverts de déchets verts dans le NFR 5C2. Cependant, le guidebook EMEP 5C2 (EMEP/EEA, 2023b) propose un facteur d'émission pour le Cu : 0,2 $g.Mg^{-1}$ (gramme de cuivre par mégagramme de déchets brûlés). Nous avons utilisé ce facteur d'émission avec l'activité de ce secteur, disponible dans la base de données Ominea, pour obtenir une valeur d'émission.

La valeur calculée pour ce secteur est de 0,19 Mg pour l'année 2013, ce qui correspond à moins de 0,1 % des émissions totales de cuivre en France pour cette année.

f. Abrasion des roues, rails et freins dans le ferroviaire (NFR 1A3c) pour la France

Dans l'inventaire français ne sont également pas estimées les émissions pour l'abrasion des roues, rails et freins dans le secteur ferroviaire (secteur NFR 1A3c). Ce secteur contient d'autres émissions déjà évaluées, notamment l'abrasion des caténaires. Cependant, Burkhardt et al. (2008) ont calculé une spéciation des particules d'abrasion ferroviaire, pour les roues et rails d'un côté et les freins de l'autre. Nous avons utilisé cette spéciation (Tableau 9) avec les émissions de PM_{10} correspondantes pour obtenir une estimation des émissions de Cu pour ce secteur.

Source	Spéciation Cu/PM_{10} ($g.g^{-1}$)
Abrasion des freins	$4{,}3\ 10^{-3}$
Abrasion des roues et rails	$6{,}7\ 10^{-4}$

Tableau 9 : Spéciation des PM_{10} provenant de l'abrasion des freins, roues et rails dans le secteur ferroviaire, d'après Burkhardt et al. (2008), table 1.

L'utilisation de ces valeurs augmente les émissions du secteur 1A3c pour le Cu de 59,0 Mg à 61,5 Mg pour l'année 2013.

3.2.4. Matrice de correspondance GNFR/SNAP

Comme mentionné précédemment (cf. Chapitre 2 - 2.4), il existe plusieurs nomenclatures pour les inventaires d'émission. Ces différentes nomenclatures correspondent à la façon dont on définit les secteurs d'activités et leurs contours. Au moment du début de ce travail de thèse, le préprocesseur du modèle CHIMERE, emiSURF, n'utilisait pas la nomenclature GNFR d'EMEP, mais l'ancienne nomenclature SNAP, et devait faire la conversion d'une nomenclature vers l'autre. Cependant, emiSURF a besoin pour cela d'une matrice de correspondance entre les GNFR et les SNAP. Or, il n'y a pas de correspondance directe entre ces deux nomenclatures à ce niveau.

Pour créer la matrice, il est possible de descendre au niveau NFR/sous-SNAP et utiliser la table de conversion disponible en annexe (Tableau 34). Ainsi, pour chaque pays, il est possible d'obtenir une correspondance entre les secteurs GNFR et SNAP. On peut donc calculer la répartition de chaque GNFR dans chaque SNAP, et créer une matrice de répartition pour chaque pays. Un exemple montrant les calculs de cette méthode et la matrice de correspondance est disponible dans le Tableau 10 et le Tableau 11.

Pays	GNFR	NFR	SNAP	Valeur
BE	A	1A	1	α
BE	A	1B	2	β
BE	A	1C	3	γ
BE	A	1D	3	δ
BE	B	2A	1	ε
BE	B	2B	2	ζ
BE	B	2C	4	η
BE	C	3A	1	θ

Tableau 10 : Exemple de table d'émissions au niveau NFR, avec correspondance GNFR et SNAP, pour la construction de la matrice de correspondance GNFR/SNAP.

Pays	GNFR	SNAP 1	SNAP 2	SNAP 3	SNAP 4
BE	A	$\frac{\alpha}{\alpha+\beta+\gamma+\delta}$	$\frac{\beta}{\alpha+\beta+\gamma+\delta}$	$\frac{\gamma+\delta}{\alpha+\beta+\gamma+\delta}$	0
BE	B	$\frac{\varepsilon}{\varepsilon+\zeta+\eta}$	$\frac{\zeta}{\varepsilon+\zeta+\eta}$	0	$\frac{\eta}{\varepsilon+\zeta+\eta}$
BE	C	$\frac{\theta}{\theta}=1$	0	0	0

Tableau 11 : Exemple de matrice de correspondance GNFR/SNAP. Pour chaque ligne, la somme est égale à 1.

Ainsi, dans la matrice de correspondance, pour chaque GNFR, la valeur de chaque SNAP correspond au pourcentage de l'émission du GNFR qui sera alloué à ce SNAP. La somme de chaque ligne est donc égale à 1.

Pour les pays sans déclaration d'émission de NFR, on prend à la place une matrice de correspondance par défaut, présente dans emiSURF. Cette matrice est disponible dans le Tableau 12 ci-dessous.

	SNAP 1	SNAP 2	SNAP 3	SNAP 4	SNAP 5	SNAP 6	SNAP 7	SNAP 8	SNAP 9	SNAP 10	SNAP 11
A_PublicPower	**1**	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
B_Industry	0	0	**1**	0	0	0	0	0	0	0	0
C_OtherStatComb	0	**1**	0	0	0	0	0	0	0	0	0
D_Fugitive	0	0	0	0	**1**	0	0	0	0	0	0
E_Solvents	0	0	0	0	0	**1**	0	0	0	0	0
F_RoadTransport	0	0	0	0	0	0	**1**	0	0	0	0
G_Shipping	0	0	0	0	0	0	0	**1**	0	0	0
H_Aviation	0	0	0	0	0	0	0	**1**	0	0	0
I_Offroad	0	0	0	0	0	0	**1**	0	0	0	0
J_Waste	0	0	0	0	0	0	0	0	**1**	0	0
K_AgriLivestock	0	0	0	0	0	0	0	0	0	**1**	0
L_AgriOther	0	0	0	0	0	0	0	0	0	**1**	0
N_Natural	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	**1**
O_AviCruise	0	0	0	0	0	0	0	**1**	0	0	0
P_IntShipping	0	0	0	0	0	0	0	**1**	0	0	0

Tableau 12 : Matrice de correspondance par défaut pour la conversion GNFR/SNAP.

3.3. Inventaire de Fe et Mn

Comme expliqué précédemment (cf. Chapitre 2 - 2.5.1), il n'y a pas d'inventaires déclaratifs de Fe ou de Mn sur le site d'EMEP, car ces deux métaux ne font pas partie des polluants cibles. Il existe cependant plusieurs sources d'information sur les émissions du Fe et du Mn, qui ont été passées en revue précédemment (cf. Chapitre 1 - 4.1.2 et Chapitre 1 - 4.1.3). Pour simuler les concentrations de ces deux métaux, il était donc nécessaire de créer un inventaire européen spatialisé le plus complet possible.

3.3.1. Description générale de la méthode

Puisqu'il n'existe pas de données déclaratives, il n'est pas possible de construire pour chaque pays européen un inventaire d'émission qui prendrait chaque NFR en compte. D'une part, car nous n'avons pas accès aux données d'activités de chaque pays européen, de l'autre, car nous n'avons pas d'information sur la totalité des sources. Néanmoins, nous avons accès aux données d'activité pour la France, grâce à la base de données Ominea, et à des informations pour les sources qui semblent être les plus importantes. Compte tenu de ces limitations, la méthode suivante a été appliquée :

- La première étape consiste, pour chaque source, à calculer des rapports Fe/Cu et Mn/Cu, dans les particules ou dans le matériau d'émission. Ces rapports doivent être faits pour des sources les plus détaillées possibles, idéalement à un niveau sub-NFR. Si certaines de ces sources n'ont pas d'émission de Cu, alors le rapport pourra être fait avec les PM_{10}. Ces rapports Fe/Cu et Mn/Cu sont ensuite utilisés avec les émissions de Cu françaises, pour calculer un inventaire français de Fe et Mn. Ceci est possible grâce à la précision de la base de données Ominea, qui permet d'appliquer des rapports Fe/Cu et Mn/Cu pour des sources très précises. Le calcul est détaillé dans l'Équation 11 ci-dessous.

$$Métal_{(source,\ FR)} = \left[\frac{\%\ Métal}{\%\ Cu}\right]_{(source)} \times Cu_{(source,\ FR)}$$

Équation 11 : Calcul des émissions françaises de métaux (Fe & Mn) par type de source en utilisant des ratios.

- La seconde étape consiste à sommer l'inventaire français au niveau GNFR, et à calculer de nouveaux rapports Fe/Cu et Mn/Cu, cette fois au niveau GNFR, pour les appliquer aux données de Cu des autres pays européens. Le calcul est détaillé dans l'Équation 12 ci-dessous.

$$Métal_{(GNFR,\ pays)} = \frac{Métal_{(GNFR,\ FR)}}{Cu_{(GNFR,\ FR)}} \times Cu_{(GNFR,\ pays)}$$

Équation 12 : Calcul des émissions de métaux (Fe & Mn) pour les pays européens, pour chaque GNFR.

3.3.2. Sources de Fe et Mn prises en compte

Précédemment, nous avons vu différentes études pointant vers certaines sources d'émission d'intérêt pour le Fe et le Mn (cf. Chapitre 1 - 4.1.2 et Chapitre 1 - 4.1.3). Nous allons prendre en compte ces sources dans la construction de l'inventaire. Ces sources sont :

- L'abrasion des freins, des pneus et du revêtement dans le transport routier ;
- La combustion de l'huile moteur dans les moteurs 4-temps dans le transport routier ;
- La combustion de biofuel, de charbon ou de carburants dérivés du pétrole ;
- L'abrasion des freins, roues et rails dans le transport ferroviaire.

Par ailleurs, l'incinération des déchets, qui ne faisait pas partie des sources principales d'après les études citées précédemment (cf. Chapitre 1 - 4.1.2 et Chapitre 1 - 4.1.3), est un secteur dont les données permettant l'estimation des émissions de métaux sont facilement accessibles. J'ai donc pris en compte ce secteur dans l'inventaire.

En revanche, plusieurs sources qui auraient pu être importantes pour l'évaluation de ces métaux n'ont pas été prises en compte dans l'inventaire. D'abord, les procédés industriels, car ces sources seront principalement locales, et que les émissions industrielles de combustion seront déjà prises en compte. J'ai donc fait l'hypothèse que, pour la France et la partie ouest de l'Europe, notamment le Royaume-Uni, l'Allemagne, l'Italie et l'Espagne, ces émissions ne sont pas du premier ordre sur les concentrations moyennes de fond. Ensuite, les émissions naturelles (resuspension des particules, soulèvement des poussières désertiques) ne sont pas directement prises en compte dans l'inventaire, car ces sources sont dynamiques (dans le sens où les quantités émises dépendent de variables météorologiques, principalement le vent) et seront directement calculées lors de la simulation par le modèle CHIMERE (cf. Chapitre 2 - 4.5).

Dans la suite de cette section, l'élaboration de l'inventaire pour chacune de ces sources sera discutée, et les données utilisées pour les calculs présentées.

3.3.2.1. Abrasion dans les émissions routières

Il y a trois sources de particules d'abrasion dans les émissions routières : les freins, les pneus et le revêtement de la route. L'usure des freins et des pneus est comprise dans le NFR 1A3bvi, tandis que l'abrasion du revêtement est représentée par le secteur NFR 1A3bvii.

Le guidebook EMEP « 1A3bvi&vii road tyre and brake wear » (EMEP/EEA, 2025) décrit comment évaluer les émissions provenant de ces NFR. Nous pouvons y trouver une table avec la composition en métaux des particules d'usure de freins et de pneus (Table 3-12 dans le guidebook). Il est possible d'en dériver des rapports Fe/Cu et Mn/Cu. Un extrait comprenant les données utilisées de cette table est disponible sur le Tableau 13 ci-dessous.

Élément	Pneu (ppm massique)			Frein (ppm massique)		
	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max
Cu (ppm massique)	174	1,8	490	51112	370	142000
Fe (ppm massique)	1712	2,1	4600	209667	115000	399000
Mn (ppm massique)	51	2,0	100	2460	1700	3220
Fe/Cu	*9,8*	*1,2*	*9,4*	*4,1*	*3,1 10^{2}*	*2,8*
Mn/Cu	*2,9 10^{-1}*	*1,1*	*2,0 10^{-1}*	*4,8 10^{-2}*	*4,6*	*2,3 10^{-2}*

Tableau 13 : Concentrations en métaux (Cu, Fe & Mn) des particules de pneu et de frein, extrait de la table 3-12 du guidebook EMEP « 1A3bvi&vii Road Tyre and Brake Wear », et les rapports Fe/Cu et Mn/Cu calculés avec ces concentrations. Notons que les moyennes, minima et maxima pour les rapports des métaux sont calculés avec les moyennes, minima et maxima des métaux individuels, et ne représentent donc pas les moyennes, minima et maxima de l'ensemble des rapports.

Pour le calcul des rapports, nous avons utilisé les valeurs moyennes du tableau. Cependant, on observe de fortes variations des contenus en Cu (un rapport 400 entre le minimum et le maximum, contre un rapport de 3 pour le Fe et 2 pour le Mn). Le guidebook ne fournissant pas de source pour ce tableau, il n'est pas possible d'avoir plus d'information sur les raisons de cette dispersion, mais elle implique une incertitude importante sur les émissions estimées. De plus, les valeurs moyenne, min et max des rapports Fe/Cu et Mn/Cu ne correspondent pas aux moyennes, minima et au maxima des rapports, mais au rapport des moyennes, minima et maxima respectivement.

Par ailleurs, Hulskotte et al. (2007) donnent des rapports plus élevés pour les freins (20 au lieu de 4,1 pour Fe/Cu, 1,4 10^{-1} au lieu 4,8 10^{-2} pour Mn/Cu), dérivés à partir d'observations de ces métaux à des sites de trafic, ce qui peut poser des questions sur les valeurs issues du guidebook EMEP. Cependant, comme ces valeurs proviennent d'une source de référence pour le calcul d'inventaires d'émission, j'ai décidé de les utiliser dans la suite de mes travaux.

Le guidebook ne présente pas d'information sur la composition des particules d'abrasion de revêtement de routes. Cependant, Jandacka et al. (2021) ont produit des particules d'abrasion de routes recouvertes de différents types d'asphalte (avec des liants asphaltiques et des agrégats différents) et ont analysé leur composition chimique. Un extrait des résultats, issus de la table 5 de l'article, est disponible dans le Tableau 14. Comme le Cu n'est pas mesuré, il n'est pas possible d'appliquer la méthode des rapports Fe/Cu et Mn/Cu : on utilise donc directement la concentration de métaux dans les PM_{10}, en postulant que la concentration en métaux sera la même entre les $PM_{2.5}$ et PM_{10}, à défaut de meilleure information. Les métaux issus de l'abrasion étant principalement émis dans la fraction grossière, il est possible que cette méthode induise une sous-estimation.

Type d'asphalte	Fe (mg/g)	Mn (mg/g)
AC 11 (D-5)	37,63	1,94
AC 11 (R-9)	22,02	1,76
AC 11 (S-9)	11,04	0,3
AC 11 (R-8)	12,28	0,71
AC 11 (S-2)	17,59	0,65
AC 11 (K-4)	12,47	0,56
AC 11 (STR-1)	80,83	6,66
AC 11 (C-5)	28,21	1,08
SMA 11 (GU-1)	18,33	0,22
SMA 11 (S-4)	26,89	2,09
SMA 11 (SKA-1)	38,78	5,36
SMA 11 (C-4)	29,62	1,62
Moyenne	27,97	1,91

Tableau 14 : Concentrations en métaux (Fe & Mn) dans la fraction PM2.5 des particules d'abrasion du revêtement routier, pour plusieurs types d'asphalte, d'après Jandacka et al. (2021), avec la moyenne des valeurs, en mg/g.

Sans information particulière sur les types d'asphalte utilisés en France, nous avons calculé une moyenne sur tous les types étudiés par Jandacka et al. (2021).

Cette méthode a permis de faire une estimation des émissions pour le freinage (533 Mg pour le Fe, et 6,28 pour le Mn) et pour l'abrasion du revêtement routier (139 Mg pour le Fe, et 9,51 pour le Mn).

3.3.2.2. Combustion de l'huile moteur

La combustion non énergétique du lubrifiant des moteurs dans les moteurs 4 temps est comprise dans le GNFR E_Solvents et le NFR 2G « autres utilisation de solvants ». Le guidebook EMEP « 2D3i, 2G Other solvent and product use » (EMEP/EEA, 2023 c) ne fournit pas d'information particulière sur les émissions de métaux dans l'utilisation de lubrifiants. Nous avons donc utilisé des données provenant de Coufalík et al. (2019), qui examine le contenu en métaux dans les émissions dues à des carburants et à des huiles pour la lubrification des moteurs. Les concentrations de métaux dans les carburants et huiles moteurs étudiés sont disponibles dans la table 2 de cet article. Nous pouvons donc dériver des rapports de ces concentrations, qui sont montrés dans le Tableau 15 ci-dessous.

Huile moteur	Fe	Mn	Cu	Fe/Cu	Mn/Cu
Urania 5W, neuve	2900	200	< LD	/	/
Castrol SLX 5W-40, neuve	1160	310	8,1	143	38,3
Urania 5W, utilisée	14700	420	2110	6,97	0,199
Castrol SLX 5W-40, utilisée	53000	2420	11200	4,73	0,216
Moyenne des rapports pour les huiles utilisées	-	-	-	5,85	0,208

Tableau 15 : Concentrations en métaux (Cu, Fe & Mn) dans différentes huiles de lubrification de moteur, neuves et utilisées, en µg.kg $^{-1}$, d'après Coufalík et al. (2019), avec le calcul des rapports Fe/Cu et Mn/Cu, et leurs moyennes pour les huiles neuves et utilisées. La valeur de concentration de Cu pour l'Urania 5W neuve est inférieure à la limite de détection.

Cette étude prend en compte les huiles « neuves » et les huiles « utilisées ». Sans information particulière sur le type d'huile moteur utilisée en France, nous avons utilisé la moyenne des rapports pour les différentes huiles utilisées.

En utilisant des rapports, on peut calculer des émissions égales à 356 Mg pour le Fe, et 12.6 pour le Mn.

3.3.2.3. Combustion

Il y a de nombreux secteurs d'émission qui peuvent correspondre à la combustion, et il serait complexe de définir un facteur d'émission pour chaque secteur indépendamment. Cependant, pour chaque NFR, la base de données Ominea donne également les différents types de combustibles ou d'énergie impliqués dans les émissions de ce secteur, ainsi que les activités et les facteurs d'émission de Cu attribué à chaque combustible. La liste de ces combustibles est disponible dans le Tableau 35 présentée en annexe.

Ainsi, nous avons décidé de calculer des rapports Fe/Cu et Mn/Cu pour les différents combustibles. Pour cela, nous avons accès à la base de données SPECIEUROPE, développée par Pernigotti et al. (2016), qui rassemble des profils de spéciation élémentaire de diverses sources de pollution issus d'autres travaux. La version 2.0, que nous avons utilisée, contient 287 profils. Nous avons donc sélectionné les profils, en choisissant ceux qui correspondaient aux combustibles qui nous intéressaient : la biomasse, le charbon, et le pétrole et ses dérivés (essence, diesel, etc.). Cependant, ces profils étant, dans la plupart des cas, calculés pour une source particulière et trop précise pour être prise en compte dans un secteur NFR en particulier, j'ai décidé de prendre la moyenne des profils pour chaque combustible. De plus, dans certains cas, il a été possible de faire une deuxième sélection des profils pour correspondre à certaines fractions plus spécifiques des combustibles : la biomasse a été séparée en « bois et déchets » et « déchets agricoles », et le pétrole est dérivé en « combustion énergétique », « combustion routière » et « combustion maritime ». Le charbon n'a pas pu être divisé en plusieurs fractions. Ces découpages sont explicités dans les sections ci-dessous.

Il doit être noté qu'en mars 2025, une version 3.0 avec 140 nouveaux profils a été publiée sur le site de SPECIEUROPE[24]. Ces données n'ont pas été utilisées dans ce travail de thèse.

a. Biofuel

Pour la combustion liée à la biomasse, nous avons tiré de la base de données 27 spéciations différentes qui correspondent à des émissions de combustion de biomasse, disponibles dans le Tableau 16. Dans le Tableau 35 en annexe, on trouve plusieurs codes correspondant à de la combustion de biomasse : 111 (bois et déchets assimilés), 116 (déchets de bois) et 117 (déchets agricoles). Cependant, on voit que, si une grande partie des spéciations concernent de la combustion de bois, deux d'entre elles concernent des déchets agricoles (23 et 224). Il a donc été possible de calculer deux rapports Fe/Cu et Mn/Cu différents, montrés dans le Tableau 16. Les lignes utilisées pour les codes 111 et 116 (bois et déchets de bois) sont en bleu, et celles utilisées pour le code 117 (déchets agricoles) sont en vert.

[24] SPECIEUROPE, lien, dernière consultation : octobre 2025

ID	Nom	Fe/Cu	Mn/Cu
5	Closed fireplace Wood Burning	2,80	5,00
6	Closed fireplace Wood Burning	3,95	2,72
7	Closed fireplace Wood Burning	3,95	2,72
8	Closed fireplace Wood Burning	3,95	2,72
19	Closed fireplace Wood and Pellet Combustion	2,74	$1,74\ 10^{1}$
20	Closed fireplace Pellet Combustion	1,37	$1,81\ 10^{1}$
21	Closed fireplace Pine Combustion	$1,29\ 10^{1}$	$1,39\ 10^{1}$
22	Closed fireplace Beech Combustion	5,00	1,47
23	Open burning Branches of grapewine Combustion	7,50	2,43
26	Closed fireplace wood combustion	0	1,41
67	Ceramic Pottery factories (wood burning)	$4,49\ 10^{1}$	$9,66\ 10^{-1}$
68	Ceramic Pottery factories (wood burning)	$5,60\ 10^{1}$	1,15
118	Wood burning	$2,98\ 10^{1}$	$6,83\ 10^{-1}$
119	Wood burning	$2,39\ 10^{1}$	$1,02\ 10^{-1}$
184	Beech closed fireplace	$6,46\ 10^{-1}$	$1,46\ 10^{-1}$
187	Oak closed fireplace	$2,21\ 10^{1}$	1,08
188	Spurce closed fireplace	2,65	$9,54\ 10^{-1}$
189	Larch closed fireplace	7,14	2,57
190	Soft wood Pellet closed burning	2,57	$3,60\ 10^{-1}$
191	Composite wood burning closed fireplace	1,73	$5,49\ 10^{-1}$
224	Agricultural Field Burns	9,44	$8,15\ 10^{-1}$
225	Wood Burning (Large Wood Stove)	6,50	$8,96\ 10^{-1}$
226	Wood Burning (Small Wood Stove)	7,26	1,19
248	Pellets type I	4,13	2,03
249	Pellets type II	1,08	$1,00\ 10^{-1}$
250	Pellets type III	$5,30\ 10^{1}$	$6,25\ 10^{-2}$
251	Pellets type IV	$3,98\ 10^{1}$	$1,95\ 10^{-1}$
Moyenne (bois)		**13,6**	**3,14**
Moyenne (déchets agricoles)		**8,47**	**1,62**

Tableau 16 : Spéciations de combustion de biomasse, de la base de données SPECIEUROPE, avec le calcul du rapport Fe/Cu et Mn/Cu. La moyenne pour le bois est calculée à partir des valeurs en bleu. La moyenne pour les déchets agricoles est calculée à partir des valeurs en vert.

Pour la combustion due à la biomasse, j'ai obtenu des émissions de Fe égales à 129 Mg, et des émissions de Mn égales à 29,8 Mg.

b. Charbon

Pour la combustion liée au charbon, nous avons tiré de la base de données 21 spéciations différentes qui correspondent à de la combustion de charbon, disponibles dans le Tableau 17. Dans le Tableau 35, on trouve plusieurs codes correspondant à de la combustion de charbon : 101 (charbon à coke), 102 (houille), 103 (charbon sous-bitumineux), 104 (aggloméré de houille), 105 (lignite), 106 (briquette de lignite), 107 (coke de houille), 108 (coke de lignite), 110 (coke de pétrole). Nous avons calculé deux rapports Fe/Cu et Mn/Cu en utilisant la totalité de la base de données de spéciation, comme montré dans le Tableau 17.

ID	Nom	Fe/Cu	Mn/Cu
25	Closed fireplace coal combustion	0	$6{,}67\ 10^{-1}$
27	Powerplant coal combustion	$1{,}15\ 10^{3}$	$3{,}03\ 10^{1}$
28	Powerplant industial, coal (and coke gas) combustion	$1{,}27\ 10^{3}$	$2{,}89\ 10^{1}$
31	Power plant Industial, coke gas (and coal) combustion	$3{,}64\ 10^{2}$	8,92
32	Cement kiln (coal fired)	$2{,}02\ 10^{2}$	7,47
33	Boiler coal Fired <5 MW	8,06	$1{,}48\ 10^{-1}$
34	Coke plant fugitive emissions	0	7,83
36	Steel plant basic oxygen furnace (coke)	$1{,}58\ 10^{1}$	5,67
69	Ceramic Briks factories (coke burning)	$3{,}80\ 10^{2}$	6,75
70	Ceramic Briks factories (coke burning)	$1{,}20\ 10^{2}$	1,83
81	Lead smelter (coke burning)	$3{,}49\ 10^{2}$	$5{,}53\ 10^{-1}$
96	Lignite	$8{,}81\ 10^{2}$	6,23
97	Powerplant lignite fly ash	$8{,}56\ 10^{2}$	6,28
122	Coal burning	$4{,}23\ 10^{1}$	$3{,}49\ 10^{-1}$
123	Coal burning	$5{,}48\ 10^{1}$	$7{,}28\ 10^{-1}$
128	Coal mill	7,78	$1{,}82\ 10^{-1}$
129	Coal mill	$2{,}34\ 10^{1}$	$5{,}55\ 10^{-1}$
136	Coal power plant	$3{,}17\ 10^{2}$	2,64
137	Coal power plant	$1{,}45\ 10^{2}$	1,34
166	Metallurgical coke fired plant	$1{,}02\ 10^{-1}$	$1{,}39\ 10^{-2}$
279	Coal Fired Power Plant	$1{,}73\ 10^{2}$	3,00
Moyenne		**$3{,}03\ 10^{2}$**	**5,73**

Tableau 17 : Spéciations de combustion de charbon, de la base de données SPECIEUROPE, avec le calcul du rapport Fe/Cu et Mn/Cu.

Pour la combustion de charbon, les émissions calculées sont égales à 300 Mg pour le Fe et 5.69 Mg pour le Mn.

c. Pétrole

Pour la combustion liée au pétrole et aux carburants liquides issus du pétrole, nous avons tiré de la base de données 30 spéciations différentes qui correspondent à de la combustion de pétrole, disponibles dans le Tableau 18. Dans le Tableau 35 disponible en annexe on trouve plusieurs codes correspondant à de la combustion de pétrole : 201 (pétrole brut), 203 (fioul lourd, tous types), 204 (fioul domestique), 205 (gazole), 205&25B (mélange de gazole et biocarburant diesel), 206 (kérosène), 207 (carburéacteur), 208 (essence auto), 208&219 (mélange d'essence auto et autres lubrifiant), 208&219&28B (mélange d'essence auto, autres lubrifiant et biocarburant essence), 208&28B (mélange d'essence auto et biocarburant essence), 209 (essence aviation), 210 (naphta). Ici, nous avons pu séparer les spéciations en trois groupes pour les appliquer à des combustibles différents : une source « combustion énergétique » (ID 14, 35, 85, 124, 125, 153, 221, 266 et 271), une source « routier » (9, 10, 11, 86, 87, 88, 89, 140, 141, 214, 216, 217, 218) et une source « maritime » (205, 206, 207, 208, 209, 210, 212, 213). Nous avons pu calculer un rapport Fe/Cu et Mn/Cu pour chacune de ces sources, montrés dans le Tableau 18. Les lignes utilisées pour la source « combustion énergétique » sont en bleu, celles utilisées pour la source « routier » sont en vert, et celles utilisées pour la source « maritime » sont en rouge.

ID	Nom	Fe/Cu	Mn/Cu
9	Exhaust Diesel and Gasoline	$1{,}26\ 10^{1}$	$2{,}12\ 10^{-1}$
10	Exhaust Diesel and Gasoline	$1{,}95\ 10^{1}$	$1{,}54\ 10^{-1}$
11	Exhaust Diesel and Gasoline	$1{,}25\ 10^{1}$	$1{,}38\ 10^{-1}$
14	Boiler Fuel Oil Fired	5,45	4,45
35	Boiler Fuel Oil Fired 5 MW	0,00	4,45
85	Oil burning	5,23	$3{,}39\ 10^{-1}$
86	Exhaust Catalyst-equipped car	$1{,}09\ 10^{1}$	$8{,}11\ 10^{-2}$
87	Exhaust Non-cathalyst car	$3{,}72\ 10^{1}$	$3{,}56\ 10^{-1}$
88	Exhaust diesel Taxi	2,95	$1{,}48\ 10^{-1}$
89	Exhaust diesel Bus	$1{,}23\ 10^{1}$	$9{,}39\ 10^{-1}$
124	Fuel Oil burning	$5{,}27\ 10^{1}$	$9{,}42\ 10^{-1}$
125	Fuel Oil burning	$8{,}77\ 10^{1}$	4,01
140	Exhaust traffic	$2{,}90\ 10^{1}$	$8{,}02\ 10^{-1}$
141	Exhaust traffic	$2{,}54\ 10^{1}$	1,39
153	Fuel-Oil	$4{,}01\ 10^{1}$	$9{,}17\ 10^{-1}$
205	Ship main engine at 13% load	$8{,}81\ 10^{1}$	0,00
206	Ship main engine at 25% load	$5{,}67\ 10^{1}$	0,00
207	Ship main engine at 50% load	$1{,}31\ 10^{2}$	0,00
208	Ship main engine at 75% load	$3{,}29\ 10^{1}$	0,00
209	Ship main engine at 85% load	$1{,}35\ 10^{2}$	0,00
210	Ship auxiliary engine at 25% load	6,00	0,00
212	Ship auxiliary engine at 75% load	7,00	0,00
213	Ship boiler	$1{,}17\ 10^{2}$	0,00
214	Catalyst Eqquiped Passenger Cars	$1{,}23\ 10^{1}$	1,69
216	EURO1 Compliant Diesel Vehicles	6,92	$5{,}10\ 10^{-1}$
217	EURO3 Compliant Diesel Vehicles	$1{,}30\ 10^{1}$	$8{,}73\ 10^{-1}$
218	EURO4 Compliant Diesel Vehicles	5,07	$2{,}99\ 10^{-1}$
221	Oil Combustion	$1{,}63\ 10^{1}$	1,30
266	Heavy oil combustion urban	$3{,}96\ 10^{1}$	$4{,}74\ 10^{-1}$
271	Heavy oil combustion suburban	$4{,}23\ 10^{1}$	$3{,}98\ 10^{-2}$
Moyenne (combustion énergétique)		**$3{,}22\ 10^{1}$**	**1,88**
Moyenne (routier)		**$1{,}54\ 10^{1}$**	**$5{,}84\ 10^{-1}$**
Moyenne (maritime)		**$7{,}17\ 10^{1}$**	**0**

Tableau 18 : Spéciations de combustion de pétrole & de carburants liquides dérivés du pétrole, de la base de données SPECIEUROPE, avec le calcul du rapport Fe/Cu et Mn/Cu. La moyenne pour la combustion énergétique est calculée à partir des valeurs en bleu. La moyenne pour le routier est calculée à partir des valeurs en vert. La moyenne pour le maritime est calculée à partir des valeurs en rouge.

Les émissions liées à la combustion du pétrole sont évaluées à 240 Mg pour le Fe et 1,91 Mg pour le Mn.

3.3.2.4. Ferroviaire

Les émissions liées au secteur ferroviaire dans la nomenclature NFR sont comprises dans le NFR 1A3c. On y trouve les combustions pour les locomotives et engins de gare, mais aussi les abrasions pour les roues, les rails, les trains et les caténaires. La combustion a déjà été prise en compte (cf. Chapitre 2 - 3.3.2.3 ci-dessus), il nous reste donc à considérer les émissions de l'abrasion. Le guidebook « EMEP 1A3c Railways » (EMEP/EEA, 2023d) ne contient pas d'information particulière sur le Fe ou le Mn dans ce NFR. Dans leur travail, Burkhardt et al. (2008) ont produit une spéciation des particules d'abrasion de freins, de rails et de roues. Pour rappel, il n'y avait pas d'émission de Cu pour ces émissions : nous les avons calculées précédemment, en utilisant le même article (cf. Chapitre 2 - 3.2.3.3.f). Nous avons donc utilisé directement la spéciation avec les données

de PM_{10} de ces sources d'émissions. Plusieurs types de freins différents sont considérés dans cet article : ils ont été pris en compte dans leurs proportions respectives. Les roues et rails étant pris ensemble dans la base de données Ominea, nous avons également calculé une spéciation en prenant les proportions d'émissions de roues et de rails. Les valeurs calculées sont disponibles dans le Tableau 19.

Sources	Fe (%)	Mn (%)
Freins (gray iron, 87 % des freins)	93,3	0,6
Freins (composite, 11 % des freins)	44,9	0
Freins (iron sinter, 2 % des freins)	67,9	0
Rails (79% de roues + rails)	97,0	1
Roues (21% de roues + rails)	96,0	1,2
Freins (moyenne)	**87,6**	**0,5**
Roues & rails	**96,8**	**1.1**

Tableau 19 : Concentrations en métaux (Fe & Mn) dans la fraction TSP des particules d'abrasion des freins et des roues & rails, en pourcentage de la masse totale de particules, d'après Burkhardt et al. (2008).

Les émissions liées à l'abrasion ferroviaire sont évaluées à 1842 Mg pour le Fe, et à 18.6 Mg pour le Mn.

3.3.2.5. Incinération des déchets

Les émissions liées à l'incinération des déchets sont comprises dans 9 NFRs différents appartenant au GNFR J_Waste. Ces NFR sont détaillés dans le Tableau 20.

NFR liés aux déchets	Description
5C1a	Déchets municipaux
5C1bi	Déchets industriels
5C1bii	Déchets dangereux
5C1biii	Déchets hospitaliers
5C1biv	Boues
5C1bv	Crémation
5C1bvi	Autres incinérations
5C2	Feux ouverts de déchets
5E	Autres

Tableau 20 : NFR liés à l'incinération de déchets.

Les différents guidebook EMEP relatifs à ces NFR (EMEP/EEA, 2023e) ne contiennent pas d'information sur les quantités de Fe et de Mn émises.

Pour les NFR 5C1a et 5C1bii, nous avons utilisé des données internes au Citepa pour le Mn, ainsi que des données provenant de la littérature pour le Fe (Abanades et al., 2002; Argyropoulos et al., 2012; Bernasconi et al., 2022; Bogush et al., 2015, 2019; Chang et al., 2009 ; Nicula et al., 2012; Raclavská et al., 2017; Weber et al., 2000 ; Zhou et al., 2015). Pour les NFR 5C1biii et 5C1biv, nous avons utilisé des données provenant de l'Environmental Protection Agency (EPA) pour l'établissement de facteurs d'émission (US EPA, 2020). Nous n'avons pas trouvé de données pour les NFR 5C1bv et 5C1bvi. Dans le NFR 5C2, nous avons utilisé les travaux de Turn et al. (1997) pour les feux ouverts de déchets verts. Enfin, pour le NFR 5E, la base Ominea fournit des informations sur les émissions de Cu pour les incendies de bâtiments et les feux de véhicules : nous avons utilisé des données de l'EPA (US EPA, 2020) concernant le brûlage de déchets de bois pour les incendies de bâtiment (Fe & Mn), ainsi qu'un rapport de l'ADEME (ADEME, 2013) pour les feux de voiture

(Mn uniquement). Ces données nous ont permis de calculer des rapports Fe/Cu et Mn/Cu, qui sont présentés dans le Tableau 21.

Sources et NFR liés		Fe/Cu	Mn/Cu
Déchets municipaux (5C1a)	*Abanades et al. (2002)*	*$1.78\ 10^{1}$*	*/*
	Argyropoulos et al. (2012)	*2.50*	*/*
	Bernasconi et al. (2022)	*$1.46\ 10^{1}$*	*/*
	Bogush et al. (2015)	*$2.10\ 10^{1}$*	*/*
	Bogush et al. (2019)	*$2.60\ 10^{1}$*	*/*
	Chang et al. (2009)	*$1.64\ 10^{1}$*	*/*
	Nicula et al. (2012)	*$3.72\ 10^{1}$*	*/*
	Raclavská et al. (2017)	*$1.51\ 10^{1}$*	*/*
	Weber et al. (2000)	*$1.98\ 10^{1}$*	*/*
	Zhou et al. (2015)	*6.80*	*/*
	Données internes du Citepa	*/*	*1.7*
	Moyenne	$1.77\ 10^{1}$	1.7
Déchets dangereux (5C1bii)		/	2.13
Déchets hospitaliers (5C1biii)		1.16	$4.56\ 10^{-2}$
Boues d'épuration (5C1biv)		$1.4\ 10^{1}$	$2.35\ 10^{-1}$
Feux ouverts de déchets verts (5C2)		$4.38\ 10^{1}$	$1.28\ 10^{1}$
Feux de véhicules (5E)		/	$1.62\ 10^{-1}$
Incendies de bâtiments (5E)		$2.05\ 10^{1}$	$3.20\ 10^{1}$

Tableau 21 : Rapports Fe/Cu et Mn/Cu pour différentes sources de combustion de déchets.

Les émissions liées à l'incinération de déchets, tous secteurs NFR confondus, sont évaluées à 15,7 Mg pour le Fe et 3,01 Mg pour le Mn.

3.3.3. Spatialiser l'inventaire de Fe et de Mn

Une fois les inventaires européens de Fe et de Mn calculés, nous les avons spatialisés sur l'ensemble de l'Europe en utilisant la même méthode que pour le Cu détaillée précédemment (cf. Chapitre 2 - 3.2.3.1).

3.3.4. Matrice de correspondance GNFR/SNAP

La matrice de correspondant GNFR/SNAP pour les inventaires de Fe et de Mn a été calculée de la même manière que pour le Cu, tel que décrit précédemment (cf. Chapitre 2 - 3.2.4).

3.4. Fonctionnement de l'outil

Pour mettre en œuvre cette méthode, et aboutir à la construction d'un inventaire spatialisé européen de Cu, de Fe et de Mn, nous avons développé un outil en utilisant le langage R. Cet outil est décrit dans la Figure 14 ci-dessous.

Cet outil nécessite certaines données en entrée :

- les inventaires spatialisés de PM10 au niveau GNFR ;
- les inventaires de Cu et de PM10, aux niveaux GNFR et NFR ;
- la base de données Ominea ;
- l'ensemble des rapports Fe/Cu, Mn/Cu, Cu/PM_{10}, Fe/PM_{10} et Mn/PM_{10} ;
- les données kilométriques françaises, allemandes et britanniques ;
- les facteurs d'émissions de Cu pour le secteur des freins routiers, pour l'Allemagne et la France ;
- le fichier de conversion NFR/SNAP ;
- les matrices de conversions GNFR/SNAP utilisées pour emiSURF.

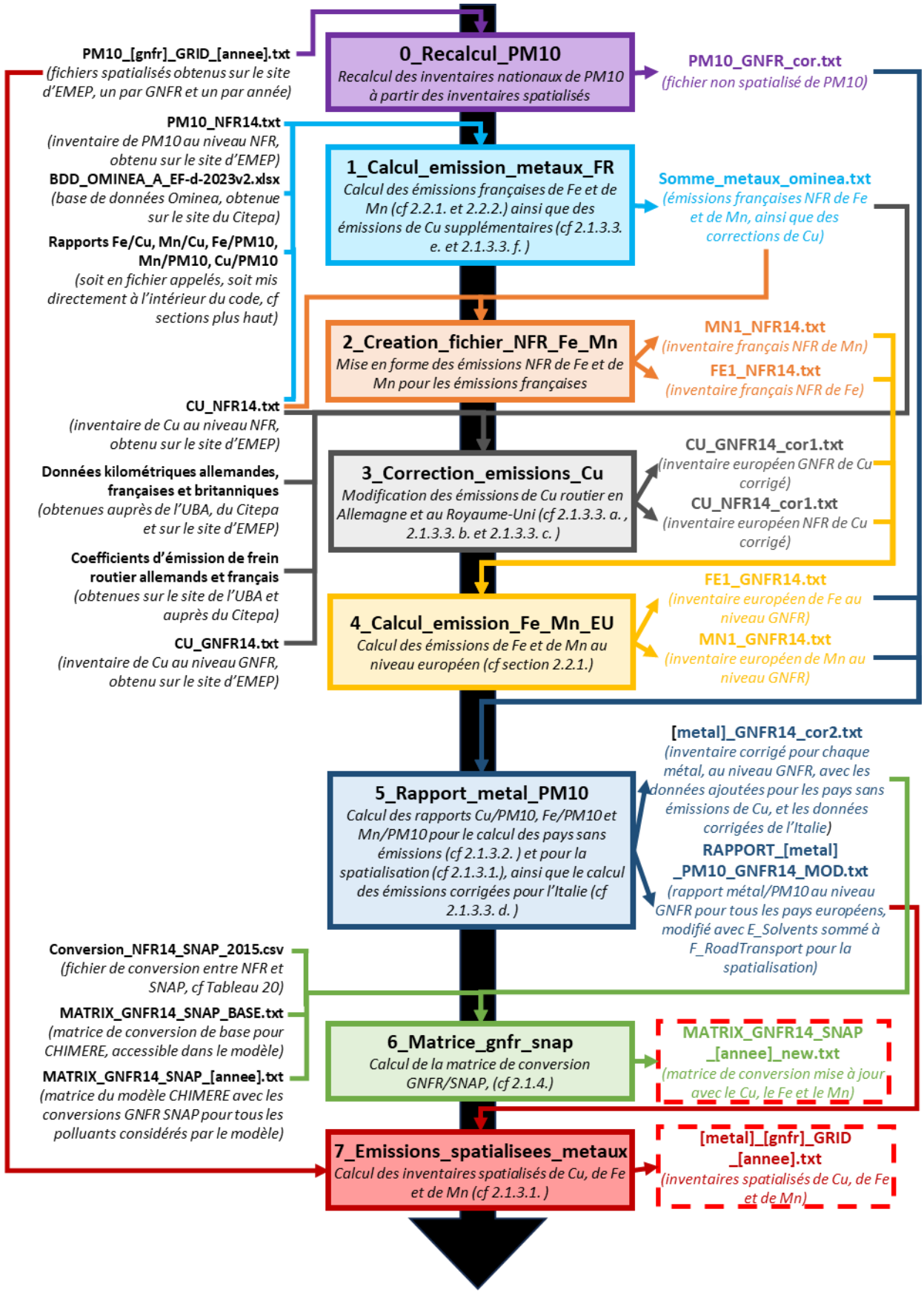


Figure 14 : Schéma de fonctionnement de l'outil développé pour calculer les inventaires d'émission spatialisés de Cu, Fe et Mn.

4. Modèle de chimie-transport CHIMERE

4.1. Description générale du modèle

CHIMERE est un modèle de chimie-transport régional (regional chemistry-transport model, ou CTM, en anglais). Il appartient à une famille de modèles couramment utilisés pour étudier la composition de l'atmosphère à différentes échelles, mais aussi pour des aspects opérationnels, comme la surveillance et la prévision de la qualité de l'air (Marécal et al., 2015 ; Rouil et al., 2009). Ces outils numériques permettent de représenter l'ensemble des processus pilotant les concentrations des espèces présentes dans l'atmosphère : le transport, le dépôt et les transformations d'espèces chimiques. D'un point de vue conceptuel, on parle de modèle eulérien : on utilise l'approche dite eulérienne (locale) de la mécanique pour représenter le système étudié et son évolution, en découpant l'espace en éléments de volumes fixes appelés « mailles » au sein desquels on représente l'évolution temporelle des différents paramètres chimiques et physiques modélisés.

Le modèle CHIMERE est développé depuis plus de 25 ans par le LMD (Laboratoire de Météorologie Dynamique) et le LISA (Laboratoire Inter-universitaire des Systèmes Atmosphériques). C'est un code open source dont la documentation est facilement accessible[25]. Il est notamment utilisé par la plateforme de prévision de la qualité de l'air PREV'AIR (Rouil et al., 2009). La version utilisée est la v2020r3 (Menut et al., 2021). La gamme d'utilisation et d'application du modèle est variée : il peut être utilisé sur des domaines géographiques très larges, à l'échelle hémisphérique (Ghosh et al., 2025) ou d'un continent (Vida et al., 2025) avec des mailles de l'ordre de la dizaine de kilomètres, ou pour des domaines plus restreints, à l'échelle d'un pays ou d'une région (Di Antonio et al., 2025) avec des mailles de l'ordre du kilomètre.

La Figure 15 représente un schéma conceptuel d'un tel modèle avec ses différents éléments constitutifs. Le modèle peut être séparé en deux parties : d'un côté, les forçages fournis en entrée du modèle, et, de l'autre, le cœur du modèle, qui discrétise l'espace et le temps pour représenter les processus physiques et chimiques principaux.

[25] CHIMERE, *Chemistry-transport model v2023r3*, lien, dernière consultation : octobre 2025

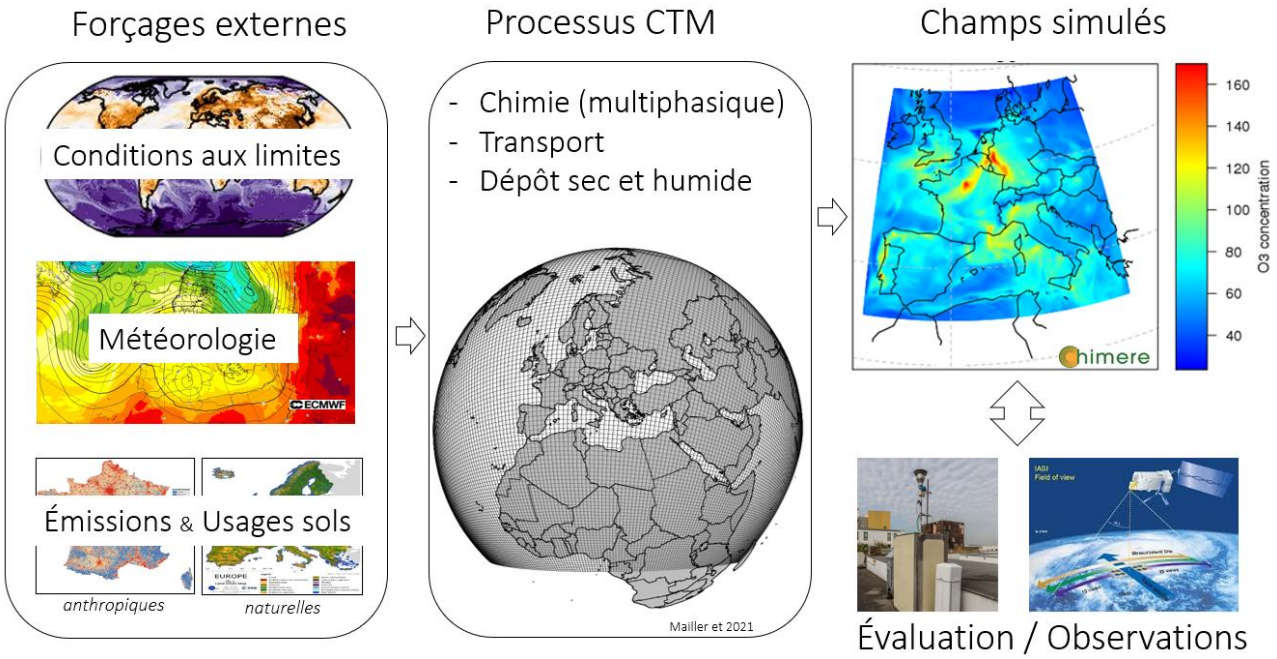


Figure 15 : Schéma conceptuel d'un modèle régional de chimie-transport : cas du modèle CHIMERE.

Parmi les forçages, on distingue :

- Les données météorologiques, qui fournissent des informations sur la température, la pression, la pluie, les vents, le couvert nuageux, certains paramètres de dynamique de la couche limite, etc., qui sont nécessaires au calcul des processus physico-chimiques pris en compte dans le cœur du modèle. Ces données sont générées par un modèle météorologique.
- L'inventaire des émissions anthropiques, qui va permettre ensuite de calculer les flux émis par secteurs d'activité par espèces et pour chaque point de grille et pour chaque pas de temps. Dans le cas de CHIMERE, la préparation des données d'émissions est effectuée par un programme spécifique (emiSURF) décrit séparément.
- Les données d'émissions naturelles, par exemple les sources biogéniques.
- Les données topographiques et d'utilisation des sols pour la zone de simulation.
- Les conditions initiales de concentration de polluants pour les mailles de la simulation et, dans le cas de simulations régionales, c'est-à-dire qui ne prennent pas en compte l'entièreté de la surface terrestre, les conditions aux limites du domaine de simulation.

Les différents choix réalisés pour mes simulations pour ces différents forçages sont décrits plus loin (cf. Chapitre 2 - 4.4).

Toutes ces données d'entrée sont ensuite utilisées par le cœur du modèle pour calculer la distribution spatiale des concentrations de polluants et leurs évolutions temporelles. Ainsi, celui-ci évalue les différents termes de l'équation d'évolution de la masse pour toutes les espèces chimiques prises en compte dans le mécanisme chimique du modèle, et qui représentent le transport par advection et par diffusion, les productions et pertes chimiques, les émissions et les dépôts sec et humide (Équation 13). Ces équations différentielles étant couplées, elles ne peuvent pas être résolues de façon analytique, et requièrent l'utilisation de méthodes numériques pour estimer les solutions.

Pour ce faire, on discrétise l'espace et le temps. D'une part, le domaine géographique modélisé est découpé en « mailles » homogènes d'une certaine taille, comme montré dans la Figure 16. De l'autre, on discrétise aussi le temps, qui peut d'ailleurs être différent au sein du modèle pour résoudre les processus physiques et les processus chimiques. Au sein de chaque maille, on va considérer que les variables sont homogènes à chaque instant t et on va calculer à chaque pas de temps les contributions de chaque processus aux variations des concentrations, puis incrémenter les nouvelles valeurs. Les dimensions de ces parallélépipèdes définissent les résolutions horizontales et verticales du modèle. Le nombre de mailles utilisées va conditionner le temps de calcul. Le choix du pas de temps influence aussi fortement le temps de calcul et permet d'assurer la stabilité numérique du système.

Il est alors possible de résoudre numériquement, pour chaque pas de temps et pour chaque maille, l'équation de conservation de la masse, qui représente les différents processus de source et de puits de polluants atmosphériques, et qui est explicitée dans l'Équation 13.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \underbrace{-\nabla \cdot (V\, C_i)}_{\text{advection par le vent}} + \underbrace{\nabla \cdot (D_m\, \nabla\, C_i)}_{\text{diffusion}} + \underbrace{\chi\left(C_i, C_j, \dots, T, \dots\right)}_{\text{processus physiques et chimiques}} \underbrace{- P(C_i, \dots)}_{\text{dépôt}} + \underbrace{S_i}_{\text{émission}}$$

Équation 13 : Équation classique du transport dans un modèle de chimie-transport. C_i correspond aux concentrations de l'espèce i, V au vent, D au coefficient de diffusion, χ aux processus physiques et chimiques induisant une production ou une perte, P au taux de dépôt et S aux émissions.

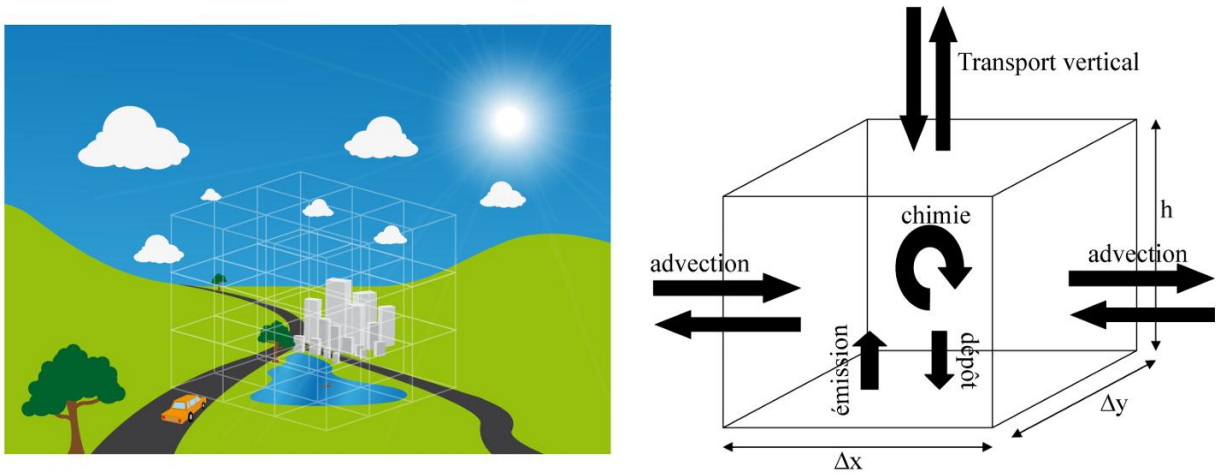


Figure 16 : Schéma de la discrétisation de l'espace dans un modèle eulérien (gauche) et processus considérés dans une maille (droite) (Siour, 2012).

Enfin, après son utilisation, l'évaluation du modèle est un point crucial qui sert à vérifier que les simulations réalisées reproduisent suffisamment fidèlement l'atmosphère réelle. Cette étape est réalisée de façon continue au cours du développement du modèle (Menut et al., 2021). Elle s'appuie généralement sur les observations in situ des réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France et plus généralement en Europe. Cet aspect est d'autant plus important lorsqu'on cherche à faire de nouveaux développements, à inclure de nouveaux processus ou de nouvelles espèces, ce qui est le cas de ce travail de thèse. Ces sources d'incertitudes sont liées aux forçages, notamment les

inventaires d'émissions ou aux paramétrisations utilisées pour représenter les processus physico-chimiques du modèle à une échelle donnée. Dans notre cas, on propose de développer un inventaire pour Cu, Fe et Mn et d'ajouter ces espèces dans le modèle pour la première fois. Nous décrirons donc en détail par la suite la procédure d'évaluation par rapport aux observations et nous discuterons les résultats de ces évaluations. Il faut noter aussi que la simulation mise en place est comparable (mais pas complètement similaire) à celle décrite dans Vida et al. (2025), qui a été largement évaluée en ce qui concerne les PM_{10} et leur spéciation.

4.2. EmiSURF : prétraitement des émissions

Comme rapidement expliqué précédemment (cf. Chapitre 2 - 3.2.4), le modèle CHIMERE fonctionne avec un préprocesseur, emiSURF, dont le rôle est d'effectuer plusieurs traitements sur les données d'émissions anthropiques.

Au moment du début de ce travail de thèse, le préprocesseur du modèle CHIMERE, emiSURF, n'utilisait pas la nomenclature GNFR/NFR d'EMEP, mais l'ancienne nomenclature SNAP, et pouvait faire la conversion d'une nomenclature vers l'autre. emiSURF crée une matrice de correspondance entre les GNFR et les SNAP par pays à partir des émissions déclarées en NFR reprojetés en GNFR et SNAP.

Une fois les émissions dans la nomenclature SNAP, les données de la grille de l'inventaire projetée vers la grille choisie pour la simulation. Ce remaillage est fait en se servant de l'usage des sols comme proxy afin de raffiner les émissions dans une grille plus finement résolue. Les données d'usage des sols sont acquises auprès de l'USGS (United States Geological Survey, Institut d'études géologiques des États-Unis), avec une résolution de 1 km et 24 catégories d'usage des sols. Il est également possible d'utiliser d'autres proxies pour le remaillage, comme la densité de population ou la position des routes, mais ils n'ont pas été appliqués pour ce travail. Cette procédure est détaillée dans Mailler et al. (2017).

Les émissions sont également distribuées sur la verticale. Ceci est fait en attribuant, pour chaque secteur SNAP, un pourcentage des émissions à différentes gammes de hauteur. Typiquement, les émissions industrielles seront émises plus haut que des émissions dues au trafic. Les profils utilisés ont été développés par Terrenoire et al. (2015).

EmiSURF permet également d'appliquer des profils temporels aux émissions. Ceci permet de passer d'une valeur totale annuelle à des valeurs spécifiques selon le mois, le jour de la semaine type et l'heure. Ces profils proviennent des travaux de Ebel et al. (1994) optimisé par Menut et al. (2012).

Enfin, une spéciation chimique doit être faite, pour certaines espèces, afin de passer des espèces présentes dans les inventaires aux espèces traitées par CHIMERE. Par exemple, les NO_X sont séparés entre NO, NO_2 et HONO, avec des répartitions qui varient selon le secteur SNAP. De la même manière, les SO_X sont répartis entre SO_2 et H_2SO_4, les NMVOC sont répartis entre plusieurs classes de COV, et les PM_{fin} et PM_{coarse} sont réparties entre particules organiques primaires (POA pour Primary Organic Aerosol), aérosols carbonés (BC pour Black Carbon) et particules primaires « minérales » (PPM).

Une fois ces étapes terminées, emiSURF fournit des fichiers avec des émissions en 3 dimensions, une composante temporelle, avec tous les composés chimiques nécessaires et qui utilisent la grille souhaitée pour la simulation. Ces fichiers peuvent ensuite être lus par CHIMERE.

4.3. Modélisation de Cu, Fe et Mn dans le modèle CHIMERE

S'il ne semble pas nécessaire de rappeler dans ce document de thèse la façon dont l'ensemble des processus sont représentés dans le modèle, il apparaît utile de rappeler quand même certains éléments généraux liés à la représentation des aérosols dans le modèle et des éléments précis sur la façon dont la fraction des aérosols liés aux trois métaux est représentée

4.3.1. Modélisation des aérosols dans CHIMERE

La représentation des aérosols ou particules dans CHIMERE s'appuie sur une distribution en taille, par défaut entre 0,4 µm et 40 µm. Le nombre de classes de taille, appelé « bin », est au choix des utilisateurs. Chaque bin est caractérisé par une valeur médiane qui sera utilisée par exemple pour représenter les processus comme le dépôt sec.

Les différents processus pris en compte dans le modèle sont représentés sur la Figure 3 vue dans le contexte de ce travail (cf. Chapitre 1 - 1.2.2). Le modèle permet de représenter la nucléation, c'est-à-dire la formation de particules inorganiques à partir des gaz précurseurs (Kulmala et al., 1998). Par ailleurs les processus de coagulation (Debry et al., 2007) et de condensation pour la phase inorganique (Nenes et al., 1998) et la phase organique (Pankow, 1994) sont pris en compte. Plus généralement, le modèle représente la partition entre phases gaz et aérosol via le module ISORROPIA (Nenes et al., 1998) pour les espèces particulaires inorganiques, telles que les nitrates, les sulfates, l'ammonium, etc. Il en est de même pour les espèces organiques pour lesquelles plusieurs approches de différentes complexités sont disponibles (Cholakian et al., 2018 ; Couvidat et al., 2018 ; Pun et al., 2006 ; Zhang et al., 2013) pour représenter la matière organique particulaire et ses équilibres entre phase gazeuse et particulaire.

Ces aspects, s'ils sont centraux pour simuler les aérosols atmosphériques de manière générale, ne sont pas centraux pour cette thèse qui a principalement porté sur la fraction métallique sans interaction directe avec les autres composantes.

4.3.2. Ajout de la fraction métallique des particules pour Cu, Fe et Mn

Comme décrit précédemment (cf. Chapitre 2 - 4.2), dans emiSURF et CHIMERE, les émissions anthropiques de PM_{10} sont réparties en plusieurs catégories : aérosols organiques primaires (POA), carbone suie (BC) et les aérosols inorganiques (PPM). Les trois métaux qui nous intéressant dans ce travail sont implicitement compris dans la fraction PPM. Pour nos objectifs et pour pouvoir simuler les concentrations des métaux cibles (Cu, Fe et Mn), nous avons ajouté une spéciation dans cette fraction primaire inorganique (espèce PPM dans le modèle). Pour éviter de compter deux fois les métaux, nous avons divisé cette fraction en 4 nouvelles fractions : Cu-PPM, Fe-PPM, Mn-PPM et PPM-corrigé de la prise en compte séparée des métaux. Ces métaux sont considérés comme des sels ou oxydes non volatils entièrement présents dans la phase particulaire, et comme des particules inertes chimiquement et sans état d'oxydation a priori.

Dans le modèle CHIMERE, la répartition en taille des particules se fait par une distribution gaussienne. Pour les métaux, je me suis basé sur l'étude de Fang et al. (2017), qui trouve des tailles moyennes égales autour de 4 µm pour ces trois métaux. Ces valeurs sont aussi confirmées dans d'autres travaux, comme la review de Fussell et al. (2022) et les travaux qui y sont recensés. Nous avons donc défini un mode à 4 µm pour les trois métaux, et une déviation standard de 1.1. Les métaux évoluent comme les particules « moyennes » simulées par CHIMERE, en faisant l'hypothèse implicite d'un mélange interne, c'est-à-dire parfait entre différents composés de particules d'une même taille.

De plus, afin de pouvoir suivre pendant la simulation les différentes sources primaires de métaux, nous avons appliqué une méthode de traçage des sources (« tagging »). Chaque métal émis par chaque secteur SNAP est pris en compte comme une nouvelle espèce unique, que ce soit dans l'émission ou dans les mécanismes de transports et de dépôt. Ceci permet de connaître, pour chaque maille et à chaque pas de temps, la répartition en source des métaux. Cela implique le rajout de 30 espèces, au lieu de 3, dans le modèle.

4.4. Description de la simulation

Pour ce travail, la simulation a été mise en place avec une configuration dérivée du travail de Vida et al. (2025) :

- Version du modèle : la version du modèle est la 2020r3 (Menut et al., 2021).
- Domaine et résolution spatiale : nous avons ainsi utilisé un domaine de simulation centré sur l'Europe de l'Ouest. La résolution spatiale horizontale est de 9 km x 9 km, avec 15 niveaux verticaux, de 998 à 300 hPa. L'épaisseur de la première couche verticale était d'environ 20 mètres.
- Données météorologiques : la simulation a été couplée avec le modèle Weather Research Forecast (WRF) (Skamarock et al., 2008) pour les données météorologiques, sans rétroaction de la composition chimique sur la dynamique. Le modèle WRF a été lui-même forcé par les champs météorologiques globaux NCEP-FNL de résolution spatiale 1°×1° (NCEP, 2000) pour les conditions aux limites et les conditions initiales.
- Conditions initiales et conditions aux limites : pour les conditions aux limites chimiques, nous avons utilisé les analyses globales du Copernicus Atmospheric Monitoring Service (CAMS) avec une résolution temporelle de 3 heures (Inness et al., 2019). Cependant, ces analyses ne présentent aucune valeur pour le Cu, le Fe et le Mn : les conditions aux limites pour ces trois métaux ont subséquemment été mises à 0.
- Distribution en taille : pour la distribution en taille des particules, nous avons utilisé 10 bins de taille, avec des limites fixées à 0,01 µm, 0,02 µm, 0,05 µm, 0,11 µm, 0,23 µm, 0,52 µm, 1,14 µm, 2,50 µm, 5,00 µm, 10,0 µm et 40,0 µm.
- Formation des aérosols secondaires : pour la formation d'aérosols organiques et la partition gaz/particules des aérosols organiques primaires, la paramétrisation de Pankow (1994) a été utilisée. Pour la formation des espèces inorganiques (sulfates, ammonium, nitrates), nous avons utilisé le modèle thermodynamique ISORROPIA (Nenes et al., 1998).

- Resuspension des aérosols : la remise en suspension des particules en milieu urbain est prise en compte par le modèle uniquement dans les mailles urbaines et attribuée aux particules minérales primaires (Loosmore, 2003).
- Émissions anthropiques : pour le Cu, le Fe et le Mn, les inventaires générés par la méthode détaillée plus tôt (cf. Chapitre 2 - 3) ont été utilisés. Pour les autres polluants anthropiques, comme le CO, NH_3, NMVOC (composé organique volatil non méthanique), PM_{coarse}, $PM_{2.5}$, SO_X, et les NO_X, la base de données des émissions anthropiques d'EMEP avec une résolution de 0,1° x 0,1° (qui correspond à environ 10 km x 10 km aux longitudes et latitudes françaises hexagonales) a été utilisée (Ullrich et al., 2023).
- Durée de la simulation : la simulation a été faite pour les années 2013 et 2014, avec deux semaines de « spin-up » (période de simulation qui permet de s'affranchir des conditions initiales, et qui n'est pas prise en compte dans les résultats). Les l'écriture des sorties du modèle sont donnés avec une résolution temporelle de 1 heure.

4.5. Métaux provenant des sources dynamiques

Concernant les émissions, l'ensemble des processus associés à des émissions de particules contenant potentiellement des quantités de métaux significatives ne sont pas pris en compte dans l'inventaire décrit précédemment. C'est notamment le cas des particules remises en suspension par l'effet du vent et du trafic. C'est aussi le cas des métaux contenus dans les sols et mis en suspension par érosion éolienne, soit au niveau des grands déserts, comme le Sahara, soit en Europe sur certaines surfaces érodables. On peut qualifier ces sources de « dynamiques », car elles ne sont pas liées à un inventaire d'émission prescrit chaque année, mais elles dépendent de paramètres météorologiques, comme la vitesse du vent ou l'humidité des sols. Ces deux sources ont été décrites précédemment (cf. Chapitre 1 - 4.1) comme des sources potentiellement importantes de métaux dans l'atmosphère.

Dans le modèle CHIMERE, pour représenter la source associée à la resuspension des particules, nous disposons de la paramétrisation de Loosmore (2003), qui permet d'activer au niveau des centres urbains une source d'émission correspondant à une resuspension de particules induites par le vent. Nous avons activé cette paramétrisation. Ces particules resuspendues sont prises en compte dans la modélisation au sein d'une espèce dédiée nommée RPPM. Il faut noter ici qu'implicitement, on peut considérer que les particules émises incluent aussi ce qui pourrait provenir des chantiers dans les environnements urbains. Ainsi, on pourrait plutôt parler de « poussières urbaines », dans le sens où elles pourraient ne pas provenir uniquement du traffic.

Les émissions de poussière minérales correspondant à l'érosion du sol par le vent sont également prises en compte dans une espèce séparée nommée DUST, en utilisant le schéma de Shao and Lu (2000) pour la valeur seuil de vitesse de frottement du vent, le schéma de Alfaro and Gomes (2001) avec l'optimisation de Menut et al. (2005) pour la production de poussière, et le schéma de Fécan et al. (1999) pour l'effet de l'humidité du sol. Il faut noter que ces paramétrisations sont utilisées à la fois pour les émissions désertiques et pour les émissions locales européennes (Bessagnet et al., 2008). Il faut noter aussi que, dans notre cas, les émissions africaines de poussières désertiques, majoritairement hors de notre domaine de simulation, sont prises en compte via les conditions aux limites fournies par CAMS (Inness et al., 2019).

Ces deux sources — resuspension routière et poussières minérales désertiques — contiennent une part de Cu, de Fe et de Mn qui, comme expliquée précédemment, n'est pas prise en compte dans les inventaires anthropiques. Nous avons décidé de prendre en compte les métaux de ces sources en appliquant une spéciation en post-traitement aux espèces DUST et RPPM.

Pour les poussières minérales désertiques, ce rapport de spéciation a été calculé en prenant la valeur médiane de données de spéciation de poussières minérales sahariennes, provenant de PMF (Calzolai et al., 2015) ou de mesures atmosphériques dans le Sahara (Moreno et al., 2006). Ces valeurs sont indiquées dans le Tableau 22.

Source	Cu/PM_{10}	Fe/PM_{10}	Mn/PM_{10}
Calzolai et al., 2015	$3.1\ 10^{-4}$	$5.2\ 10^{-2}$	$9.1\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (HM1)	$4.4\ 10^{-5}$	$4.2\ 10^{-2}$	$8.5\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (HM2)	$3.7\ 10^{-5}$	$3.6\ 10^{-2}$	$7.0\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (CB1)	$1.9\ 10^{-5}$	$4.7\ 10^{-2}$	$3.1\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (CB2)	$3.3\ 10^{-5}$	$3.3\ 10^{-2}$	$4.6\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (MON)	$2.2\ 10^{-5}$	$3.1\ 10^{-2}$	$3.1\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (HAR)	$2.6\ 10^{-5}$	$4.0\ 10^{-2}$	$5.4\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (WS1)	$1.4\ 10^{-5}$	$3.1\ 10^{-2}$	$4.6\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (WS2)	$1.1\ 10^{-5}$	$2.0\ 10^{-2}$	$8.5\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2006 (WS3)	$1.0\ 10^{-5}$	$3.0\ 10^{-2}$	$4.6\ 10^{-4}$
Médiane	$2.4\ 10^{-5}$	$3.5\ 10^{-2}$	$5.0\ 10^{-4}$

Tableau 22 : Spéciation des poussières minérales utilisée pour calculer les valeurs de Cu, Fe et Mn provenant des poussières minérales simulées. HM1, HM2, CB1, CB2, MON, HAR, WS1, WS2 et WS3 se réfèrent à différentes mesures provenant de Moreno et al. (2006).

Pour la resuspension liée aux poussières routières, nous avons testé deux hypothèses, l'une étant élaborée et l'autre plus directe :

- La première postule que la spéciation des métaux dans les particules resuspendues est similaire à celles déjà présentes dans l'atmosphère (proche de la surface). Nous avons utilisé les rapports métaux et PM_{10} simulés, c'est-à-dire que, pour chaque instant et chaque maille, nous avons calculé des rapports Cu/PM_{10}, Fe/PM_{10} et Mn/PM_{10} en utilisant les valeurs simulées, et que ces rapports ont été multipliés à la valeur de RPPM pour obtenir trois valeurs : Cu_RPPM, Fe_RPPM et Mn_RPPM.
- La seconde, plus simple et directe, consiste à utiliser directement une spéciation de l'aérosol resuspendu, provenant d'Amato et al. (2016), et calculée à partir d'échantillons de poussière routière. Cette valeur n'est pas mentionnée dans l'article, et nous a été fournie directement par les auteurs.

Chapitre 3 - Construction d'un inventaire d'émission anthropique de cuivre, de fer et de manganèse pour l'Europe

Dans ce chapitre, nous décrivons la construction des inventaires européens de Cu, Fe et Mn qui seront utilisés par la suite pour réaliser les simulations de concentrations de ces métaux. Ces travaux font l'objet d'un article publié dans le journal Atmospheric Environment[26].

Comme déjà évoqués dans le contexte de la thèse, le Cu, le Fe et le Mn présents dans les particules atmosphériques (PM) ont des effets néfastes sur la santé. Cependant, les émissions de ces métaux ne font pas encore l'objet de déclarations systématiques au programme EMEP par les pays européens dans le cadre de la CLRTAP. Pour le Cu, la déclaration est seulement encouragée, mais non obligatoire, ce qui conduit à des données très lacunaires et hétérogènes en termes de méthodologie. De leur côté, le Fe et le Mn ne sont pas pris en compte du tout.

Dans cette étude, nous avons amélioré l'inventaire européen actuel du Cu en corrigeant et en ajustant les données existantes et en complétant l'inventaire pour les pays ne déclarant aucune donnée. Il faut noter aussi que nous nous sommes appuyés fortement sur l'inventaire des émissions du Citepa pour le cuivre, qui est le plus documenté à notre disposition. En outre, ce travail décrit l'élaboration des premiers inventaires anthropiques européens pour le Fe et le Mn, en tenant compte des principales sources anthropiques, telles que l'usure des freins, l'abrasion des routes, la combustion des lubrifiants pour moteurs, la combustion des carburants, l'incinération des déchets et l'usure des rails. La stratégie a consisté à utiliser les rapports Fe/Cu et Mn/Cu secteur d'activité par secteur d'activités pour pouvoir développer ces deux nouveaux inventaires. Ces émissions ont ensuite été réparties géographiquement sur la base de la spatialisation des émissions de PM_{10} proposée dans les inventaires de référence. Ces travaux suivent la méthodologie développée dans ce travail (cf. Chapitre 2 - 3).

Pour le Cu, notre nouvel inventaire montre que l'hétérogénéité des émissions entre les différents pays est considérablement réduite par notre nouvel inventaire, même s'il reste des hétérogénéités importantes entre pays pour certaines sources, comme le trafic ferroviaire ; pour le Fe et le Mn, l'inventaire confirme l'importance des processus d'abrasion dans les secteurs du trafic ferroviaire et routier, ainsi que celle des processus de combustion. Afin d'évaluer l'inventaire des émissions, les rapports Fe/Cu et Mn/Cu dans les émissions ont été directement comparés aux mesures ambiantes. Les résultats montrent que les émissions de Fe et de Mn ont été sous-estimées par rapport aux émissions de Cu. Cette sous-estimation pourrait provenir d'une omission dans la prise en compte de certaines sources d'émission (comme l'industrie ou la remise en suspension par le trafic) ou de la contribution de sources naturelles (comme les poussières minérales du désert). Nous avons également comparé notre inventaire avec les inventaires nationaux et mondiaux existants. Cette comparaison suggère une sous-estimation des émissions provenant des activités industrielles dans notre inventaire, mais aussi une éventuelle représentation erronée des sources liées au trafic routier ou ferroviaire dans d'autres inventaires. Des travaux supplémentaires, notamment des

[26] Atmospheric Environment, *Construction of copper, iron and manganese anthropogenic emission inventories for Europe*, lien, dernière consultation : octobre 2025

simulations à l'aide d'un modèle chimique et de transport, et une comparaison avec des données de concentration étendues, sont nécessaires pour mieux évaluer et améliorer la précision de ces inventaires.

Note : la numérotation des équations, des figures et des tableaux a été modifiée pour être cohérente avec les chapitres de ce document. De plus, certains tableaux en doublon avec la section Annexes *de la thèse ont été supprimés de la section* Supplementary material*.*

Construction of copper, iron and manganese anthropogenic emission inventories for Europe

N. Dubois [1], G. Foret [1], G. Siour [1], G. Uzu [4], F. Couvidat[5], M. Vida [2], J-M. André [3], S. Moukhtar [3], N. Sirina-Leboine [3], Robin Aujay-Plouzeau[5,6], L. Alleman[6,7], S. Conil [8], C. Pallares[9], G. Salque-Moreton[10], E. Stratigou[11,] A. Alastuey [12], X. Querol [12], A. Ito [13], J-L. Jaffrezo[4], O. Favez [5,6], M. Beekmann [2]

[1] Université Paris Est Créteil, CNRS, LISA, F-94010 Créteil, France
[2] Université Paris Cité, CNRS, LISA, F-75013 Paris, France
[3] Citepa, F-75010 Paris, France
[4] Institut des Géosciences de l'Environnement, IGE, UMR 5001, F-38000 Grenoble, France
[5] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, INERIS, F-60550 Verneuil-en-Halatte, France
[6] Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'air, LCSQA, F-60550 Verneuil-en-Halatte, France
[7] IMT Nord Europe, Institut Mines-Télécom, Université de Lille, Centre for Energy and Environnement, F-59000 Lille, France.
[8] ANDRA DISTEC/EES Observatoire Pérenne de l'Environnement, F–55290, Bure, France
[9] Atmo Grand-Est, 5 rue de Madrid, 67300 Schiltigheim, France
[10] Atmo Auvergne Rhône-Alpes, 3 Allée des Sorbiers, 69500 Bron, France
[11] Atmo Hauts de France, Bat. Colbert, 59800 Lille, France
[12] Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), 08034 Barcelona, Spain
[13] Yokohama Institute for Earth Sciences, JAMSTEC, Yokohama, Kanagawa 236-0001, Japan

Abstract

Trace metal elements in atmospheric particulate matter (PM) have significant adverse health effects. However, emissions of some metals, such as copper (Cu), are not yet consistently reported to the EMEP program by European countries under the Convention on Long-range Transboundary Air Pollution (CLRTAP), as their reporting is only encouraged but not mandatory. Other unregulated metals such as iron (Fe) and manganese (Mn), are not considered at all. In this study, we improved the current European Cu inventory by correcting and adjusting existing data and completing the inventory through gap-filling. In addition, we developed the first European anthropogenic inventories for Fe and Mn, considering key anthropogenic sources such as brake wear, road abrasion, engine lubricant combustion, fuel combustion, waste incineration and rail wear. These emissions were geographically distributed based on the spatialization of PM_{10} emissions proposed in the reference inventories. For Cu, our new inventory shows that the heterogeneity of emissions between different countries is greatly reduced; for Fe and Mn, the inventory confirms the importance of abrasion processes in the rail and road traffic sectors, as well as that of combustion processes. To evaluate the emission inventory, the Fe/Cu and Mn/Cu ratios in the emissions were directly compared to ambient measurements. The results indicate an underestimation of Fe and Mn emissions compared to Cu, potentially due to the omission of certain emission sources, such as industrial activities or resuspension by traffic, or to contributions from natural sources such as desert mineral dust. We also compared our inventory with existing national and global inventories. This comparison suggests an underestimation of emissions from industrial activities in our inventory but also a potential misrepresentation of road traffic (or railway) sources in other inventories. Further work, including simulations using a chemistry and transport model, and comparison with extended concentration data, is needed to better assess and improve the accuracy of these inventories.

1. Introduction

Ambient air pollution has a proven impact on human health, resulting in adverse health effects and increased mortality (Lelieveld et al., 2015; Shiraiwa et al., 2017; West et al., 2016). The excess mortality caused by $PM_{2.5}$ (particles having an aerodynamic diameter less than 2.5 µm) pollution in the EU Member States was estimated to be 253,000 premature deaths in 2021, including 20,100 in France (European Environment Agency, 2023). Among air pollutants, PM comprises a wide range of different compounds, emitted into the atmosphere by various anthropogenic activities and natural sources, and formed by a variety of physicochemical processes. It is the major contributor to the mortality of air pollutants in Europe, ahead of NO_2 and O_3 (European Environment Agency, 2023).

The World Health Organization (WHO) has established specific guidelines values that are commonly defined in terms of PM_{10} (particles having an aerodynamic diameter less than 10 µm) or $PM_{2.5}$ mass concentrations. This implicitly assumes that all particles of the same mass are equally toxic. However, numerous studies show that the toxicity of PM varies significantly according to its chemical composition and therefore with emission sources and physicochemical transformations (Fussell et al., 2022; Gerlofs-Nijland et al., 2019; Park et al., 2018; Weichenthal et al., 2021). In particular, the metal content in PM, including Cu, Fe and Mn, has been shown to be associated with adverse health effects such as cardiovascular and respiratory diseases (Chen et al., 2022; Maciejczyk

et al., 2021; Vithanage et al., 2022). The review of Gonet and Maher (2019) shows that Fe-bearing nanoparticles, are linked with health problems and neurodegenerative diseases.

To improve the assessment of this toxicity, many studies focus on the oxidative potential (OP) of aerosols, an indicator that aims to mimic one of the main biological processes associated with air pollution exposure. It assesses their ability to oxidize other molecules when dissolved in lung epithelial fluid, generating reactive oxygen species (ROS), namely radical species such as $OH^{\cdot}$, and $O_2^{-\cdot}$, and their precursors, such as H_2O_2. There are different methods to measure OP, each with different sensitivities to the different molecules present in aerosols (Gao et al., 2020). Some studies show a correlation between transition metals, notably Cu, Fe and Mn, and specific assays for OP measurement (Gao et al., 2020; Shahpoury et al., 2021; Shiraiwa et al., 2017). These transition metals are known to catalyze redox reactions promoting ROS generation (Deguillaume et al., 2005; See et al., 2007). A lung chemistry model developed in a series of papers strongly links the presence of Fe, Cu and Mn in lung fluid to the generation of oxidizing species that can induce inflammation (Fang et al., 2019; Lakey et al., 2016; Lelieveld et al., 2021; Wei et al., 2022).

According to observations at urban sites (Fang et al., 2017), Cu, Fe and Mn are mainly present in the coarse PM mode (diameter from 2.5 to 10µm). For these three metals, some atmospheric emission sources are already well identified. Vehicle brake abrasion is a significant source of Cu, accounting for about 50% of Cu emissions in Europe (Gietl et al., 2010; Grigoratos and Martini, 2015; Hulskotte et al., 2007); Fe and Mn are also significantly emitted to the atmosphere by vehicle-related abrasion processes (Birmili et al., 2006; Gonet and Maher, 2019). These three metals are therefore strongly associated with road transport (Charron et al., 2019). Combustion of fuels and biomass is also a source of Fe in the atmosphere, often considered in global inventories (Wang et al., 2015). Fe can also be emitted through road surface wear emissions, as well as railway abrasion emissions (Gonet and Maher, 2019). According to Karagulian et al (2015), the industrial sector remains a significant source of PM_{10} in Europe, particularly in Western Europe, with a contribution estimated to 22% on a yearly basis for a period between 1990 and 2014. It should be noted that in this later study, the industrial sector includes emissions from industrial processes, industrial combustion, and energy production. For France, Citepa (2025) indicates also that 17% or 22% of PM_{10} emissions could be attributed to industrial activities (processes and combustion) and construction for year 2010 and 2023. Several studies have shown that, for PM_{10}, Fe, Mn and, to a lesser extent, Cu can represent a significant fraction of the PM from this sector (Alleman et al, 2010). Based on a PMF analysis in France, Weber et al (2021) also demonstrate that industrial sources can be significant emitters of these metals, particularly Mn and Fe, but with very high variability, likely due to different emission processes, and generally for localised areas, as only a few sites include this industrial factor.

In addition to these anthropogenic sources, these metals, notably Fe and to some extent Mn and to a lesser extent Cu, are co-emitted with dust in arid areas, with a mass ratio in dust of 10 to 310ppm for Cu, 310 to 910ppm for Mn and 20,000 to 52,000ppm for Fe (Calzolai et al., 2015; Moreno et al., 2006). These three metals are also present in urban road dust and can be resuspended by traffic (Amato et al, 2016; Casotti Rienda and Alves, 2021).

Spatialized inventories for these three metals have been developed for the USA (Reff et al., 2009), East Asia (Kajino et al., 2020), and worldwide (Ito and Miyakawa, 2023; Wang et al., 2015). However, at the European level, there are no spatialized inventories for the ensemble of these metals.

Currently, the available information such as total emissions by European country remains limited to Cu. This is probably due to the fact that, unlike mercury (Hg), lead (Pb), cadmium (Cd), arsenic (As) and nickel (Ni), these three metals are not regulated by the European legislation on ambient air, leading to a limited interest in the development of such inventories by Member States, despite their possible large impact on human health.

The aim of this study is to develop an anthropogenic emission inventory of these three metals at the European scale, focusing specifically on the PM_{10} fraction of aerosols. This inventory will provide an estimate of the metal fluxes associated with anthropogenic sources. Natural sources (desert mineral dust, volcanic eruptions, forest fires, vegetation, etc.) are not explicitly represented, as they are generally considered by parameterizations or dedicated modules in chemistry-transport models (CTM). The same applies to resuspension by traffic. This work is a first step towards the simulation of these metals in CTM, which should make it possible to better assess the relative impact of various emission sources, with a metric such as OP that includes toxicity. Ultimately, this will contribute to the development of tools to support policy decisions on emission control strategies.

2. Methodology

2.1. General strategy

In Europe, the EMEP's Centre on Emission Inventories and Projections (CEIP) program aims to compile emission data inventories reported by European countries, and to develop and share spatialized emission datasets for modeling purposes. Each Member State must report its own total emissions each year, and its spatialized emissions every four years, for several pollutants and each activity sector. EMEP then uses an internal method described in an annual report (https://www.ceip.at/ceip-reports), using data from the Copernicus Atmospheric Modelling System (CAMS), the Emission Database for Global Atmospheric Research (EDGAR) or from other databases, to correct some discrepancies between the reported data, to fill in missing information and to spatialize emissions for missing years. Many documents providing technical guidance for emissions reporting are published and updated annually by EMEP, whether for spatialization or for assessing emissions in specific sectors. All the reports are publicly available on the CEIP website (www.ceip.at). The reported pollutants include those regulated by the Directive (EU) 2024/2881 of the European Parliament, such as particulate matter ($PM_{2.5}$ and PM_{10}) or specific metals (As, Cd, Ni, Pn), as well as other non-regulated pollutants, such as Cu. However, to our knowledge, no Fe or Mn inventories have been reported to the CEIP, and no gridded annual or even national-scale emissions are available. An exception is the Mn emissions data for the United Kingdom in the National Atmospheric Emissions Inventory (NAEI, Goddard et al., 2019).

In this study, we build an inventory for Fe and Mn, using Cu as a reference inventory. Fe and Mn emissions are then derived from Cu emissions, using the information available in the literature on Fe/Cu and Mn/Cu ratios for the different emission sources. The fact that some activity sectors do not have co-emissions between these different metals is a limitation of our approach, but this probably concerns second-order sources. It should be noted that we could also have used ratios between Fe, Mn and PM_{10} instead of Cu to estimate emissions by activity sectors. This is probably an interesting approach to test in the future. In addition, special attention was also paid to the Cu

emissions already reported, in order to evaluate the techniques used to estimate them and to proceed to some harmonization between estimates for different countries.

The nomenclature used by EMEP for emission inventories is the GNFR one (Gridded Nomenclature For Reporting), which defines seventeen macro-sectors. Each sector is then subdivided into a larger number of NFR (Nomenclature For Reporting) sectors. However, some NFR sectors are already aggregates of several emissions, the nature of which may be different: for example, the NFR 1A3c represents railway emissions, which are actually the sum of abrasion from brakes, wheels, rails, catenary, as well as combustion of fuel for traction. Thus, some NFRs have here been divided into several categories, to which we refer as sub-NFRs. Some examples of the nesting of GNFR, NFR and sub-NFR used in this work are presented in Table 23. The different GNFR sectors and their descriptions are shown in Table 28.

With the available data, the inventories for European countries indicated in Tableau 36 can be built from 1990 to 2017 (2017 being the last year with information on UK mileage). However, the emission factors used in this work are the most recent possible, which may lead to inconsistencies for the oldest years of the inventory. Addressing these inconsistencies is beyond the scope of this work. To simplify the presentation of the results, we have shown those for the year 2013, since this is the year for which we could collect the most atmospheric measurements for Cu, Fe and Mn, which will be later used for comparison with the emission estimates

GNFR	NFR	Sub-NFR
E_Solvent	**2G**	**Engine lubricant**
		Unspecified sub-NFRs
	Other NFRs	-
F_RoadTransport	**1A3bvi**	**Brake abrasion**
		Tyre abrasion
	Other NFRs	-
I_Offroad	**1A3c**	**Brake abrasion**
		Catenaries abrasion
		Rail and wheel abrasion
		Unspecified sub-NFRs
	Other NFRs	-

Table 23: List of some used GNFR, NFR and sub-NFR link

2.2. Spatialization

Although there are no gridded Cu data on the EMEP website, many other pollutants are spatialized according to GNFR sectors. In addition, Fang et al (2017) and Harrisson et al (2021) have shown that in urban environments where vehicle wear emissions dominate, Cu, Fe and Mn are mainly found in the $PM_{2.5-10}$ (particles 2.5 to 10µm in diameter) fraction of the aerosol. This does not rule out that these metals may also be present in $PM_{2.5}$, particularly when combustion-related emissions are significant. In this work, the EMEP spatial distribution of PM_{10} emissions was used to spatially distribute Cu emissions over Europe in order to avoid inconsistencies between PM_{10} and $PM_{2.5}$, the difference of which in some cases give negative values. This is due to reporting errors in the data submitted to EMEP. Thus, for each GNFR sector and for each country, we calculated an emission ratio R which is the ratio of Cu and PM_{10} emissions (Equation 14). These ratios were then applied to

the spatialized PM_{10} data to obtain a spatialized Cu inventory, according to Equation 15. The same methodology was used for Fe and Mn emissions.

$$R_{(Cu,\ GNFR,\ country)} = \frac{Cu_{\ (GNFR,\ country)}}{PM10_{(GNFR,\ country)}}$$

Equation 14: Cu/PM_{10} emission ratio for spatialization of Cu emissions

$$Cu_{(GNFR,\ country,\ x,\ y)} = R_{(Cu,\ GNFR,\ country)} \times PM10_{(GNFR,\ \mathrm{country},\ x,\ y)}$$

Equation 15: Calculation of spatialized Cu emissions from PM_{10} emission reports and spatialized PM_{10} data

2.3. Evaluation by measurements

To assess the accuracy of the inventories produced, we first collected several datasets of Cu, Fe and Mn measurements from two open databases: UK-AIR (uk-air.defra.gov.uk) and EBAS (ebas.nilu.no). Other data were also gathered from the IDAEA (Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua), the CARA program (detailed in Favez et al., 2021), and the air quality monitoring network of the Atmo Auvergne-Rhône-Alpes (www.atmo-auvergnerhonealpes.fr). In the end, our database contains 48 stations with a total of 2,824 Cu measurements, 2,360 Fe measurements and 2,822 Mn measurements for the year 2013. From the 48 sites, 25 of are classified as "rural background", 17 as "urban background" and 6 as "urban traffic" depending mainly on population density (rural, urban) and the distance to the emission sources (background vs. traffic). The frequency of measurements varies, some being daily, others weekly or monthly. All these metals are measured in the PM_{10} fraction of the aerosol. Station locations are shown in Figure 17.

In the absence of direct measurements of emission rates, we used Fe/Cu and Mn/Cu concentration ratios, by type of station to first assess the relevance of the inventories. We assumed that metals within PM_{10} are usually quite stable once emitted, compared to organic matter at least. It should be noted, however, that these comparisons must be made with caution, as the effects of source mixing can complicate the analysis of results for measurements made far from sources. Thus, the ratios present in background environments can be different from the ratios present near emission sources. This is the case, for example, for the road traffic source, as shown later in the study. This comparison of measurements and emission ratios can guide the analysis of Fe and Mn inventories, to indicate whether the mass of Fe and Mn in the inventory seems correct in relation to the mass of Cu. This also assumes that the Cu inventory is fairly reliable at least compared to Fe and Mn inventories; an assumption supported by the fact that a Cu inventory already exists and that precise information is available for the various sectors of activity for France and even Germany. It should be noted that the spatial distribution of the stations is unbalanced, with many in the UK, which may be a source of bias in our results.

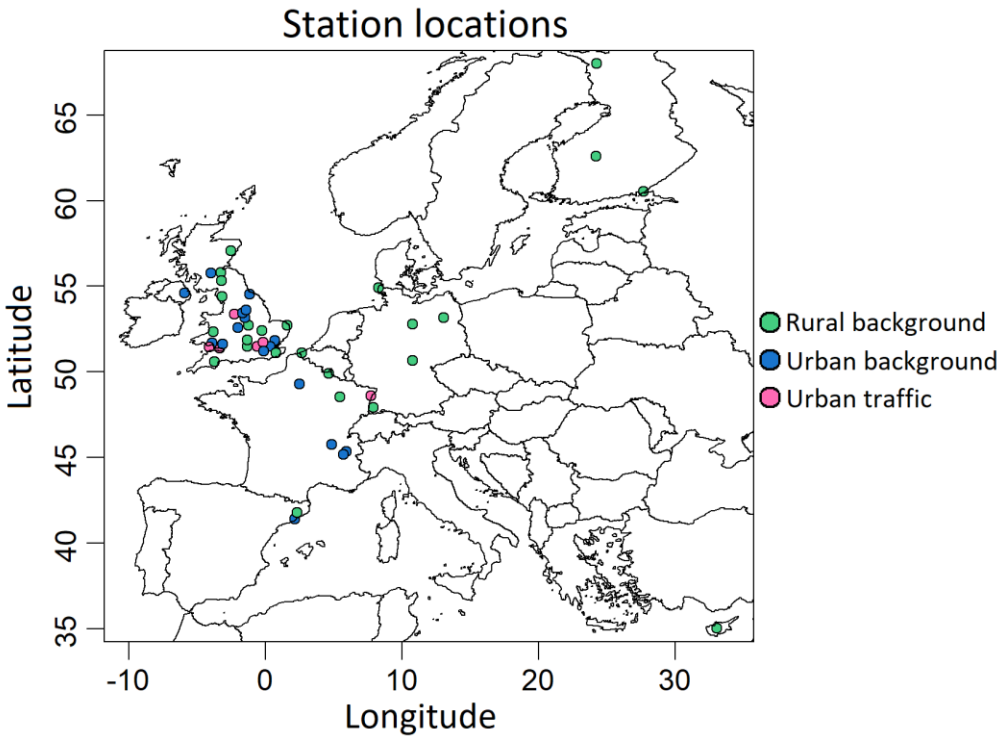


Figure 17: Positions of the 48 measurement stations of the database for Cu, Fe and Mn concentrations. Colors indicate the typology of the stations.

3. Cu inventory

3.1. Existing emission inventories

The Cu emission inventory, available via EMEP/CEIP, consists of annual reports from all EMEP Member States and other partner countries, listed in Tableau 36. Emissions by country and by sector for 2013, expressed in GNFR format, are presented in Figure 18 (a) for a set of 10 European countries (emissions from other European Community countries are shown in Figure 25 in the supplementary material).

For each country represented in Figure 18 (a), the main source of Cu is the GNFR sector F_RoadTransport (48% to 95% of total Cu emissions), representing road transport emissions from exhaust gases, fuel evaporation, brake wear, tyres and road surfaces; most of the Cu emitted from these sources comes from brake/tyre wear (56% to 99.9% of sector F_RoadTransport), represented in sector 1A3bvi of the NFR, for each country.

These inventories show some differences between countries. France and Germany have 21% and 16%, respectively, of their Cu emissions coming from the I_Offroad sector, which itself comes mainly from 1A3c NFR (99.7% and 99.4%, respectively, of I Offroad), which represents emissions from the railways. However, other countries have negligible emissions from the same I_Offroad sector (between 5.5% and 0.03% of total emissions). Another example is the E_Solvents sector, which is very important for the UK, France and Germany (respectively 45%, 22% and 9.5% of total Cu emissions), whereas it is negligible for Denmark, Spain or Italy (less than 5% of total emissions). All the E_Solvents emissions come from NFR 2G, representing the "use of other solvents", and more specifically the non-energy combustion of lubricants in a four-stroke engine. All these qualitative

differences most likely do not reflect real differences in emissions, but rather disparities in accounting methods.

If we look at the PM_{10} emissions for the same year in Figure 18 (b) and for the same countries, we see that the sources are much more similar between the different countries than they are for Cu. There is no dominant source in one country that is absent in another, although the relative abundance of the different sources varies between countries, both in absolute and relative terms. We mainly attribute this to the fact that Cu emissions are not uniformly reported (and therefore estimated) by countries as is the case for regulated pollutants such as PM_{10}, $PM_{2.5}$ or NO_x emissions, for which reporting protocols are harmonized.

In France, Citepa produces an inventory of Cu emissions, available at www.citepa.org. The CEE-NU, Ominea and Secten reports present the main sources of Cu emissions in France (Citepa, 2024a, 2024b, 2024c). The main source is brake abrasion in the road traffic transport (130Mg yr^{-1}, 47% of total emissions). Brake pads linings can contain high amounts of Cu (Hulskotte et al., 2007), because of its heat absorption and transmission properties. The non-energy combustion of lubricants in four-stroke engines is also a major source (61Mg yr^{-1}, 22% of total emissions). These lubricants contain heavy metals and can also capture wear particles from different parts of the engine, which then end up in the exhaust emissions inventory (Coufalík et al., 2019). Another major source is the wear on train catenary wires, which are made of Cu and emit friction-related particles (59Mg yr^{-1}, 21% of total emissions). There are other minor sources, such as the combustion of oil, coal or biomass, with a total of 28Mg yr^{-1} (10% of total emissions).

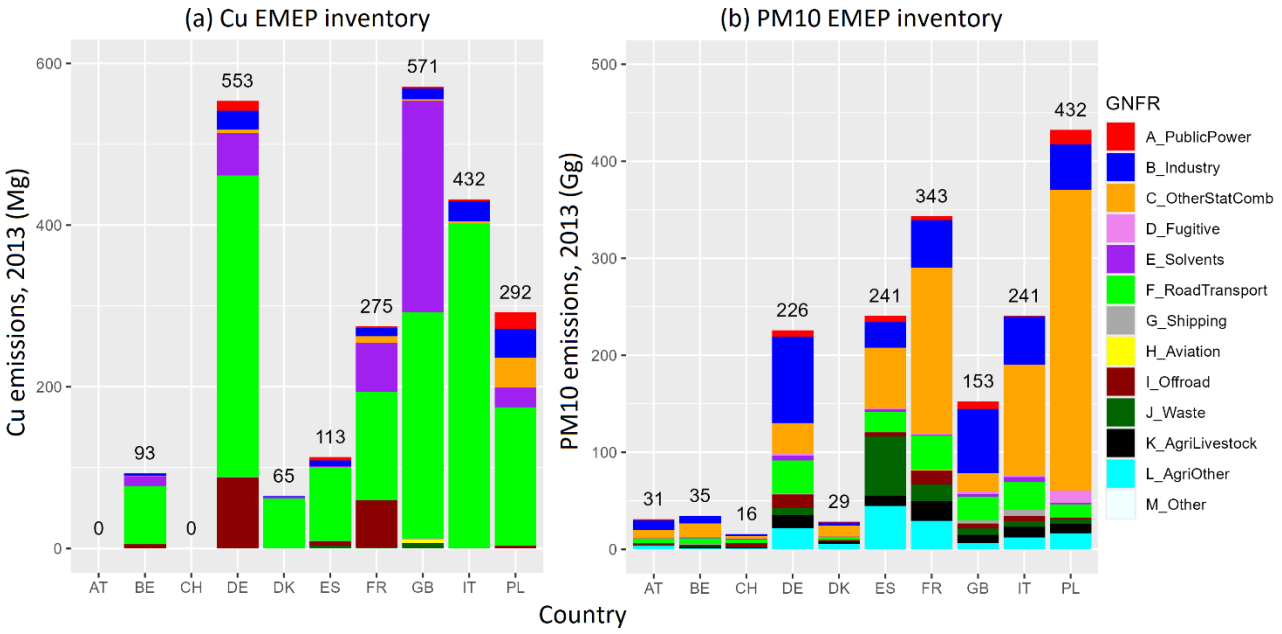


Figure 18: (a) Cu emission (Mg) and (b) PM_{10} emission (Gg) for the year 2013, from EMEP

3.2. Development of a new EU Cu inventory

Large differences in emissions between countries often reflect missing sources and gaps in inventories. This can have a significant impact on modelled concentrations. In our study, we assume that these anthropogenic emissions exhibit limited variations between countries with similar socio-economic characteristics and technological levels. This assumption is supported by the PM_{10} inventories, which show a rather homogeneous sectoral distribution between the different countries (Figure 18 (b)). Therefore, the choice is made to harmonize these Cu inventories, or to extrapolate them from existing inventories when input data are lacking. For the major emission sources, we evaluated the calculation methods used by activity sector in the main emitting countries where data was available. We then applied adjustments to obtain more harmonized emissions and consistency between countries.

The most detailed Cu emission inventory available to us was that of France, and it already considers the most important sources of Cu: brake wear, catenaries wear, combustion in general and engine lubricant combustion in particular, while other countries miss some of them. We therefore used French emissions as a reference in order to harmonize emissions in other countries. These processes concern brake wear emissions for Germany and the UK, lubricants emissions from the UK, emissions from combustion and abrasion in the road transport sector for Italy, and the creation of emissions for countries that did not report any of these sources, such as Austria or Switzerland. We have also added two missing sources for French emissions: open green waste fires and railway wheels, rails and brake abrasion.

It should be noted that the aim of this work is to provide a first estimate of Cu emissions on a European scale, and thus to identify the main weaknesses of the inventory and to correct them using simple methods. At this stage, the aim is not to develop harmonized systematic methods such as those developed by EMEP. Emphasis was therefore given on the countries and sources with the highest emissions, without being completely exhaustive.

3.2.1. Homogenization of the Cu inventory

3.2.1.1. German braking emission factors (NFR 1A3bvi)

The Cu inventory provided by EMEP (Figure 18 (a)) shows a significant discrepancy in road transport emissions between France and Germany with a ratio between those two countries close to 3 (130 Mg for France, 373 Mg for Germany), stemming from a difference in NFR 1A3bvi (tyre and brake abrasion). However, the mileage data for France and Germany show only a slight difference: for the year 2013, according to the data available on the EMEP website (www.ceip.at/webdab-emission-database/officially-reported-activity-data, last consulted in June 2024), they correspond to 5.58×10^{11} veh.km for France and 7.32×10^{11} veh.km for Germany, a difference of about 30%. We investigated the reasons for this difference in emissions.

The methods used to calculate emissions, as well as the emission factors (EFs) applied, can be found on the website of the Umweltbundsamt (UBA) German Informative Inventory Report (iir.umweltbundesamt.de, last accessed: June 2023). The EFs used for French emissions are available in Citepa 2024 Ominea database (https://www.citepa.org/donnees-air-climat/methodologie-de-linventaire-ominea/, last consulted: March 2025). The emission factors (EF) for France are presented in Table 24 (a) and those for Germany in Table 24 (b). The Table 24 (b) shows that the German

emission factors do not vary by road type, whereas we would expect variations associated with the frequency of vehicle braking, which changes depending on the road type. For example, the EF is expected to be higher for urban roads, where there is frequent braking over short distances, than for highways, where there is little braking over long distances (see Figure 3.3 in the EMEP report, 2024).

The EFs applied for all type of roads in the German inventory are close to those for cities in France, which are the highest. This explains why Cu emissions from road abrasion are higher in Germany than in France. We therefore created corrected emission factors for roads and highways in Germany, using the French road/city and highway/city ratios for each vehicle type. The distance data by vehicle type and road provided by the UBA were then used to calculate the new Cu emissions for this sector in Germany. The calculation is detailed in Equation 16, where EF stands for emission factor. The results of the emission factors are presented in Table 24 (c). Their application leads to a reduction of Cu emissions from road traffic in Germany from 373 to 183Mg for the year 2013.

$$\left[new\ EF_{(DE,\ road)} = old\ EF_{(DE)} \times \frac{EF_{(FR,\ road)}}{EF_{(FR,\ urban)}}\right]_{(vehicle,\ road)}$$

Equation 16: Calculation of new Cu emission factors (EF) from braking for Germany; the calculation is made for the two other types of road: motorway, and rural driving, and for every type of vehicle

Cu emission factor, µg km^{-1}		**(a)** French	**(b)** German	**(c)** German, new	**(d)** UK, new
Passenger cars	Motorway	45.5	385	45.4	45.4
	Rural driving	146	385	146	146
	Urban driving	386	385	385	385
Light-duty vehicles	Motorway	66.1	601	68.5	67.3
	Rural driving	204	601	211	208
	Urban driving	580	601	601	590
Buses and coaches	Motorway	560	1,680	556	558
	Rural driving	876	1,680	870	873
	Urban driving	1,690	1,680	1,680	1,680
Heavy-duty vehicles	Motorway	539	1,680	556	547
	Rural driving	1,020	1,680	1,051	1,040
	Urban driving	1,630	1,680	1,680	1,650
Mopeds & motorcycles	Motorway	22.3	190	22.3	22.3
	Rural driving	115	190	115	115
	Urban driving	190	190	190	190

Table 24: Cu emission factor (µg km^{-1}) for brake and tyre abrasion in the road sector, for (a) France (from Citepa Ominea database), for (b) Germany (from the UBA), for (c) Germany with our correction, and for (d) UK with our calculation

3.2.1.2. UK braking emissions (NFR 1A3bvi)

There are also large differences between UK and French road transport emissions, with a ratio of 2, also due to a difference in NFR 1A3bvi. However, according to the data available on the EMEP website, there is only a small difference of 10% in road traffic between France and the UK (5.58 × 10^{11} veh.km for France and 5.09 × 10^{11} veh.km for the UK). This suggests that, as for Germany, this difference is not related to a difference in traffic intensity, but rather due to a difference in calculation methods.

For the UK, we only have access to total mileage data, without detailed information on road typology and vehicle type. To refine our estimates, we therefore averaged French and German emission factors by road type and vehicle type. The total mileage data for the UK were then allocated to different vehicle and road types based on the average proportions observed in France and Germany, to calculate particulate emissions from road abrasion for the UK. The results are presented in Table 24 (d). This modification lowers the mass of Cu emitted from 279Mg to 124Mg for the year 2013.

3.2.1.3. Italy road transport emission (GNFR F_RoadTransport)

There is also a marked difference between Italian and French road transport Cu emissions, with a ratio of 3. It is very unlikely that Italy has 3 times higher road transport emissions than France. Unlike for Germany and the UK, mileage data for Italy are not available on the EMEP website. Therefore, we calculated an average Cu/PM_{10} emission ratio for the road sector, by averaging this ratio for France, Germany and the UK, at the GNFR level. This averaged ratio is then multiplied by the amount of PM_{10} emitted in Italy (Equation 17). This step reduces the Italian Cu emissions from road transport in 2013 from 401Mg yr^{-1} to 182Mg yr^{-1}.

$$Cu_{(Road,\ IT)} = PM10_{(IT)} \times \frac{1}{3} \times \left(\frac{Cu_{(Road,\ DE)}}{PM10_{(Road,\ DE)}} + \frac{Cu_{(Road,\ FR)}}{PM10_{(Road,\ FR)}} + \frac{Cu_{(Road,\ GB)}}{PM10_{(Road,\ GB)}} \right)$$

Equation 17: Calculation of new Cu emissions from road transport in Italy; Road stand for the GNFR F_RoadTransport emissions

3.2.1.4. UK engine lubricant combustion emission (NFR 2G)

We also observe very different Cu emission levels for the NFR 2G sector (other solvent uses; for Cu, it consists only of the non-energy combustion of lubricants in 4-stroke engines) between Germany, France and the United Kingdom (9.5%, 22% and 45% of total emissions respectively). These differences with the UK seem difficult to explain as the vehicle fleets are probably similar. We therefore decided to harmonize UK emissions with those of France and Germany. To do this, we calculated the mean ratio 2G/1A3bvi (brake and tyre wear) of Cu emissions for France and Germany. We apply this to the UK sector 1A3bvi (Equation 18). The new NFR 2G emission value for the UK is 86% lower than the initial emissions for 2013, from 261Mg to 36Mg.

$$2G_{(UK)} = 1A3bvi_{(UK)} \times 0.5 \times \left(\frac{2G_{(FR)}}{1A3bvi_{(FR)}} + \frac{2G_{(DE)}}{1A3bvi_{(DE)}} \right)$$

Equation 18: Calculation of new Cu emissions from the 2G sector in the United Kingdom

3.2.1.5. Missing Cu emission for some countries

Some countries, such as Switzerland and Austria, do not report Cu emissions. This results in large geographical areas without Cu emissions. We therefore interpolate these emissions using information from neighboring countries, as described below: A Cu/PM_{10} ratio is first calculated for all neighboring countries of each "zero emission" country and for each GNFR sector. This ratio is then averaged and applied to the PM_{10} emissions of the targeted country. We used a ratio based on neighboring countries rather than a single average ratio calculated for the whole of Europe to try to better account for potential technological, socio-economic or geographical disparities between European countries. This calculation is described in Equation 19, where $N_{eighbors}$ is the number of neighbors of the country under consideration. Then, in the same way as in the general procedure

(section 2.2), these estimated national totals are distributed to the inventory grid cells proportionally to the EMEP GNF PM_{10} emissions.

$$Cu_{(Country,\ GNFR)} = \left(\sum_{Neighbors} \frac{Cu_{\ (Neighbor,\ GNFR)}}{PM10_{\ (Neighbor,\ GNFR)}} \right) \times \frac{1}{N_{Neighbors}} \times PM10_{(Country,\ GNFR)}$$

Equation 19: Calculation of Cu emissions for countries with no reported emissions

3.2.2. New sources for French emissions

3.2.2.1. Open green waste fires in France (NFR 5C2)

Among the sectors not assessed in the French emissions is that of "open fires of green waste". The EMEP 5C2 guide provides a Cu emission factor for this type of waste combustion (Table 3, EMEP 2023). We combined the activity data available for France with this emission factor to obtain an estimate of emissions from open fires of green waste. The references used to estimate this source are available in Table 26. The new estimate is 0.19Mg for the year 2013, which represents 0.07% of the total emissions.

3.2.2.2. Abrasion of railway wheels, rails and brakes in France (NFR 1A3c)

Citepa database does not provide an estimate of Cu emissions for wheel, rail and brake abrasion related to rail transport. However, Burkhardt et al. (2008) provide a speciation of the amount of abraded material related to the rail sector including Cu, Fe and Mn. This speciation is then used with the PM_{10} emissions for the same sectors to calculate the Cu, Fe and Mn emissions associated with this sector. The different references and emission ratios used to estimate this source are available in Table 26. This rises the 1A3c emission from 59.0Mg to 61.5Mg for the year 2013.

4. Fe and Mn inventories

4.1. Description of the method

There are no European inventories of anthropogenic emissions of Fe or Mn. Although some emission factors for Fe or Mn are available in the literature for specific sources (Skeaff and Dubreuil, 1997), they do not cover all sources that are relevant for these metals, such as road traffic and combustion (Birmili et al., 2006; Charron et al., 2019; Wang et al., 2015). These sources are often also important contributors to Cu emissions. Thus, for the selected sectors, we attempted to establish Fe/Cu and Mn/Cu ratios using available information (scientific literature or EMEP guidance). These factors were then applied to Cu emissions for France, considering the most precise level possible (NFR sector, or sub-NFR as defined previously). These sectors were then summed up at the GNFR level. The sectors concerned are brake, tyres and roads abrasion, combustion of engine lubricants, fuel combustion and waste incineration. We also considered the abrasion of railway wheels, rails and brakes. All the different references used for the construction of the different sources of this inventory, including the emission ratios, are listed in Table 26. The next step is to calculate Fe and Mn emissions for other European countries, by applying the same Fe/Cu and Mn/Cu ratios derived for France at the GNFR level, to the Cu emissions for other European countries, still at the GNFR level.

This approach still has some limitations. Some sources, which may be locally important for Fe or Mn, do not emit (or very little) Cu. It should also be noted that for the industrial sector, we only considered emissions from combustion, and not emissions from processes (such as electric arc furnaces for steelmaking (Sylvestre et al., 2016) or cement production (Glojek et al., 2024)), which may have a local impact on metal concentrations in ambient air. As mentioned in the introduction, PM_{10} emissions, and more specifically Fe and Mn emissions, can represent a significant fraction of total emissions (Karagulian et al, 2015; Alleman et al, 2010). In our case, only the fraction related to processes is not taken into account for Fe and Mn. Given the diversity of these processes, the approach of using ratios relative to Cu emissions in the same sector may not be appropriate. On the other hand, we have considered here that this source, particularly in Western Europe, remains rather local, as Weber et al (2021) suggest for France.

However, this work provides a first estimate of the fluxes of anthropogenic emissions of these metals at the European scale. Implications of our hypothesis and limitations of our method will be considered in hereafter results' discussions.

4.2. Sector-wise description of the procedure

4.2.1. On-road abrasion

Measurement campaigns carried out in environments heavily influenced by traffic generally show high concentrations of Fe and Mn (Charron et al., 2019; Miazgowicz et al., 2020). Non-exhaust emissions consist of three main sources: brake, tyre wear and road abrasion. Brake and tyre wear are the two sub-NFRs that make up the 1A3bvi NFR sector, while road abrasion is represented in the 1A3bvii NFR sector. The EMEP guideline "1A3bvi&vii road tyre and brake wear" (EMEP, 2024), available on the European Environment Agency website (www.eea.europa.eu/publications/emep-eea-guidebook-2023) provides an elemental composition for brake and tyre wear particles, with the proportions of Cu, Fe and Mn. These values were used to calculate the Fe and Mn emissions from Cu. For France, it represents 533Mg for Fe and 6.28Mg for Mn for the year 2013.

No information on road abrasion was found in this guideline. Jandacka et al. (2021) provided a series of analyses of the elemental composition of several road types, including the amounts of Cu, Fe and Mn. The mean of these values was used to calculate Fe and Mn emissions for road abrasion. For France, it represents 142Mg for Fe and 6.62 Mn for the year 2013.

It should be noted that other sources have different Fe/Cu and Mn/Cu ratio for these sources. For example, (Hulskotte et al., 2014) calculated emissions factors for brake emissions, with a Fe/Cu ratio of 20 (instead of 4.1 for the EMEP guidebook), and a Mn/Cu ratio of $1.4\ 10^{-1}$ (instead of $4.8\ 10^{-2}$). Using these ratios would increase the amounts of Fe to 2600Mg and Mn to 18.3Mg. However, in the remainder of this work, we will use the EMEP guidebook ratios.

4.2.2. Engine lubricants

In 4-stroke engines, crankcase lubricant may enter the combustion chamber during engine operation. This lubricant is not intended to be burned during its initial use, unlike the lubricant in 2-stroke engines, which will necessarily be burned and is therefore part of the fuel introduced into the vehicle. Inside an engine, friction between parts can produce metal particles. These can then be

captured by the engine lubricant, and enter the combustion chamber where they are burned and end up in the exhaust. This emission source is at the sub-NFR level, and is included in the 2G NFR sector.

The metal concentration of some of these lubricants was assessed by Coufalík et al. (2019) with concentration values for Cu, Fe and Mn. The average of the ratios of these concentrations (e.g. Fe/Cu and Mn/Cu) was used with the Cu emissions from this source to calculate Fe and Mn emissions. For France, this corresponds to 356Mg for Fe and 12.6 Mn for the year 2013.

4.2.3. Combustions

To assess the relative amounts of Fe and Mn - compared to that of Cu – emitted by combustion processes, we used the SPECIEUROPE database developed by Pernigotti et al. (2016). This database contains source profiles for more than 287 sources from many works, including combustion sources. The origins of the profiles we used are diverse, but most come from measurements in the atmosphere. For the latter, measurements were carried out with different strategies, such as near-source measurements or source apportionment studies. For each profile, detailed information is available on the SPECIEUROPE website.

Combustion processes, which may all emit metals, are numerous and many sectors of the NFR nomenclature are combustion sources. For coal combustion, 21 different profiles are available. The Fe/Cu and Mn/Cu ratios for these profiles were calculated, averaged and used to calculate the Fe and Mn emissions from this source using the Cu emissions from coal combustion. For oil combustion, the different profiles were divided into three classes: road fuels with 13 profiles, marine fuels with 8 profiles and other combustion fuel oils (for heating or electricity production) with 9 profiles. This allowed the construction of three different average Fe/Cu and Mn/Cu ratios combined with the corresponding Cu emissions from which the Fe and Mn emissions were derived. For biomass combustion, the profiles were divided into two classes: wood with 25 profiles and agricultural waste with 2 profiles. The two average Fe/Cu and Mn/Cu ratios were used as before to estimate the Fe and Mn emissions. For France, the emissions from combustion represents 670Mg for Fe and 37.4 Mg for Mn for the year 2013.

4.2.4. Waste incineration

Emissions from waste incineration are classified into 9 NFRs, as reported in Table 25. For sectors 5C1a and 5C1bii, corresponding to municipal waste and hazardous waste, we used internal Citepa data for Mn, and data from a literature review for Fe (Abanades et al., 2002; Argyropoulos et al., 2012; Bernasconi et al., 2022; Bogush et al., 2015, 2019; Chang et al., 2009; Nicula et al., 2012; Raclavská et al., 2017; Weber et al., 2000; Zhou et al., 2015). EPA AP42 data (available at www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/ap-42-compilation-air-emissions-factors-stationary-sources) were used for sectors 5C1biii, 5C1biv and part of sector 5E, corresponding to medical waste, sewage sludge and building fires, to obtain Cu, Fe and Mn ratios. For the part of sector 5E corresponding to car fires, an ADEME report (ADEME, 2013) was used for Mn, and no data were found for Fe. Finally, for sector 5C2, corresponding to open vegetable waste fires, a report was used from the work of (Turn et al., 1997). For France, it represents 15.6Mg for Fe and 3.01Mg for Mn for the year 2013.

Waste NFR list	Description
5C1a	Municipal waste incineration
5C1bi	Industrial waste incineration
5C1bii	Hazardous waste incineration
5C1biii	Clinical waste incineration
5C1biv	Sewage sludge incineration
5C1bv	Cremation
5C1bvi	Other waste incineration
5C2	Open burning of waste
5E	Other waste

478 **Table 25: Description of the NFRs in the waste sector concerned by metals**

479 ### 4.2.5. Railways

480 The various NFRs related to the railway sector include combustion sources in locomotives, as well
481 as abrasion on wheels, rails, brakes and catenaries. Since combustion has already been discussed in
482 section 4.2.3, brakes, wheels and rails, and catenaries are the three NFR sub-sources considered
483 here, and are included in the NFR 1A3c sector.

484 In their work, Burkhardt et al. (2008) provide the metal composition of wheels, rails, and brakes for
485 the Swiss railway infrastructure. These specifications were used directly with PM_{10} emissions for
486 these sectors to estimate Fe and Mn emissions. For France, this represents 1842Mg for Fe and
487 18.6Mg for Mn for the year 2013.

Category	NFR	Metal	ratio with Cu	Unit	Reference
Road abrasion (brake)	1A3bvi	Fe	4.1	Fe/Cu, g g^{-1}	EMEP Guidebook 1A3bvi 1A3bvii: Road transport abrasion, table 3-12
		Mn	4.8 10^{-2}	Mn/Cu, g g^{-1}	
Road abrasion (tyre)		Fe	9.8	Fe/Cu, g g^{-1}	
		Mn	0.29	Mn/Cu, g g^{-1}	
Road abrasion (road)	1A3bvii	Fe	28.5	Fe/PM_{10}, mg g^{-1}	Jandacka et al., 2021, table 2
		Mn	1.3	Mn/PM_{10}, mg g^{-1}	
Engine lubricant	2G	Fe	5.8	Fe/Cu, g g^{-1}	Coufalik et al., 2019, table 2: Urania 5W, used & Castrol SLX 5W-40, used *(mean)*
		Mn	0.21	Mn/Cu, g g^{-1}	
Oil combustion (road)	Several NFR	Fe	15	Fe/Cu, g g^{-1}	SPECIEUROPE Database, ID 9, 10, 11, 86, 87, 88, 89, 140, 141, 214, 216, 217, 218 *(mean)*
		Mn	0.58	Mn/Cu, g g^{-1}	
Oil combustion (marine)		Fe	72	Fe/Cu, g g^{-1}	SPECIEUROPE Database, ID 205, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 213 *(mean)*
		Mn	0	Mn/Cu, g g^{-1}	
Oil combustion (heating)		Fe	32	Fe/Cu, g g^{-1}	SPECIEUROPE Database, ID 14, 35, 85, 124, 125, 153, 221, 266, 271 *(mean)*
		Mn	1.9	Mn/Cu, g g^{-1}	
Coal combustion		Fe	303	Fe/Cu, g g^{-1}	SPECIEUROPE Database, ID 25, 27, 28, 31, 32, 33, 34, 36, 69, 70, 81, 96, 97, 122, 123, 128, 129, 136, 137, 166, 279 *(mean)*
		Mn	5.7	Mn/Cu, g g^{-1}	
Biomass combustion (agricultural waste)		Fe	8.5	Fe/Cu, g g^{-1}	SPECIEUROPE Database, ID 23, 224 *(mean)*
		Mn	1.6	Mn/Cu, g g^{-1}	
Biomass combustion (wood)		Fe	13.5	Fe/Cu, g g^{-1}	SPECIEUROPE Database, ID 5, 6, 7, 8, 19, 20, 21, 22, 26, 67, 68,

Category	NFR	Metal	ratio with Cu	Unit	Reference
		Mn	3.1	Mn/Cu, g g^{-1}	118, 119, 184, 187, 188, 189, 190, 191, 225, 226, 248, 249, 250, 251 *(mean)*
Municipal waste incineration	5C1a	Fe	18	Fe/Cu, g g^{-1}	Abanades et al., 2002, table 1 fly ash Argyropoulos et al., 2012, table 2 wasteburn Bernasconi et al., 2022, table S3 Bogush et al., 2015, table 2A & 2B, A3 A8 A10 1 2 4 5 9 Bogush et al., 2019, table 2, APCR, XRF, TAD & AR Chang et al, 2008, table 3 Cocis et al., 2012, table 3, all samples Raclavska et al., 2017, table 3, FA1, FA2 & FA3 Weber et al., 2000, table 3, waste I & waste II Zhou et al., 2015, table 1 *(mean)*
		Mn	1.7	Mn/Cu, g g^{-1}	Internal Citepa data – accessible on request
Hazardous waste incineration	5C1bii	Mn	2.1	Mn/Cu, g g^{-1}	Internal Citepa data – accessible on request
Clinical waste incineration	5C1biii	Fe	1.2	Fe/Cu, g g^{-1}	EPA AP42 2.3: Medical Waste Incineration, table 2.3-6 & 2.3-7
		Mn	$4.5\ 10^{-2}$	Mn/Cu, g g^{-1}	
Sewage sludge incineration	5C1biv	Fe	14	Fe/Cu, g g^{-1}	EPA AP42 2.2: Sewage Sludge Incineration, table 2.2-5
		Mn	0.23	Mn/Cu, g g^{-1}	
Open burning of waste	5C2	Cu	0.2	Cu/Burned waste, g Mg^{-1}	EMEP Guidebook 5C2: Open burning of waste, table 3-1
		Fe	44	Fe/Cu, g g^{-1}	Turn et al., 1997, Table 6
		Mn	13	Mn/Cu, g g^{-1}	
Vehicle burning	5E	Mn	0.16	Mn/Cu, g g^{-1}	ADEME report: improvement of knowledge of atmospheric emissions linked to vehicle burning, contribution of this source to the national emissions inventory, table 3
Building burning		Fe	20	Fe/Cu, g g^{-1}	EPA AP42 1.6: Wood Waste Combustion, table 7
Train brake abrasion	1A3c	Cu	$4.3\ 10^{-3}$	Cu/PM_{10}, g g^{-1}	Burkhardt et al., 2008, table 1
		Fe	0.88	Fe/PM_{10}, g g^{-1}	
		Mn	$5.2\ 10^{-3}$	Mn/PM_{10}, g g^{-1}	
Train wheel and rail abrasion		Cu	$6.7\ 10^{-4}$	Cu/PM_{10}, g g^{-1}	
		Fe	0.97	Fe/PM_{10}, g g^{-1}	
		Mn	10^{-2}	Mn/PM_{10}, g g^{-1}	

Table 26: List of ratios between metals and emission factors for the construction of the French metal inventory; for the SPECIEUROPE database, ID refer to the identification code of the different sources

5. Results and discussion

5.1. Modification of the EMEP Cu inventory

The results of the new Cu emission inventory are shown in Figure 19 (a) for 10 European countries, while emissions for other countries are presented in the supplementary material. Compared to the original EMEP emissions inventory shown in Figure 18 (a), the heterogeneity of emissions between individual countries has been greatly reduced. Differences in total emissions between countries are smaller, and emissions have been created for countries that did not previously report emissions. The ratio between the lowest and highest emitting countries is now 23, compared to 69 previously; the ratio between German and French emissions is 1.3, compared to 2 previously, which is closer to the population ratio between the two countries, which was 1.27 in 2013.

In addition, the relative shares of each sub-sector in the country total are also more homogeneous between the main emitting countries. For example, the combustion of engine lubricants in the UK now accounts for 19% of the country's emissions (compared to 45% previously), which is comparable to France (22%) and Germany (15%).

As far as French emissions are concerned, the addition of open fires of green waste and abrasion of brakes, wheels and rails in the rail sector did not significantly increase total emissions (0.7%.), which rose from 275 to 277Mg $year^{-1}$.

However, there are still unexplained differences between certain countries. While catenary abrasion is a major source of Cu emissions for France and Germany, accounting for 21% and 16% of total emissions respectively, few other countries, even those with fully electrified rail networks, provide estimates of these emissions. Similarly, the source corresponding to the non-energy combustion of engine lubricants, present in the solvent sector, is not assessed for most countries. To improve the Cu emissions inventory, it would be necessary to systematically collect data and harmonize estimation methods, sector by sector and country by country, in order to standardize them.

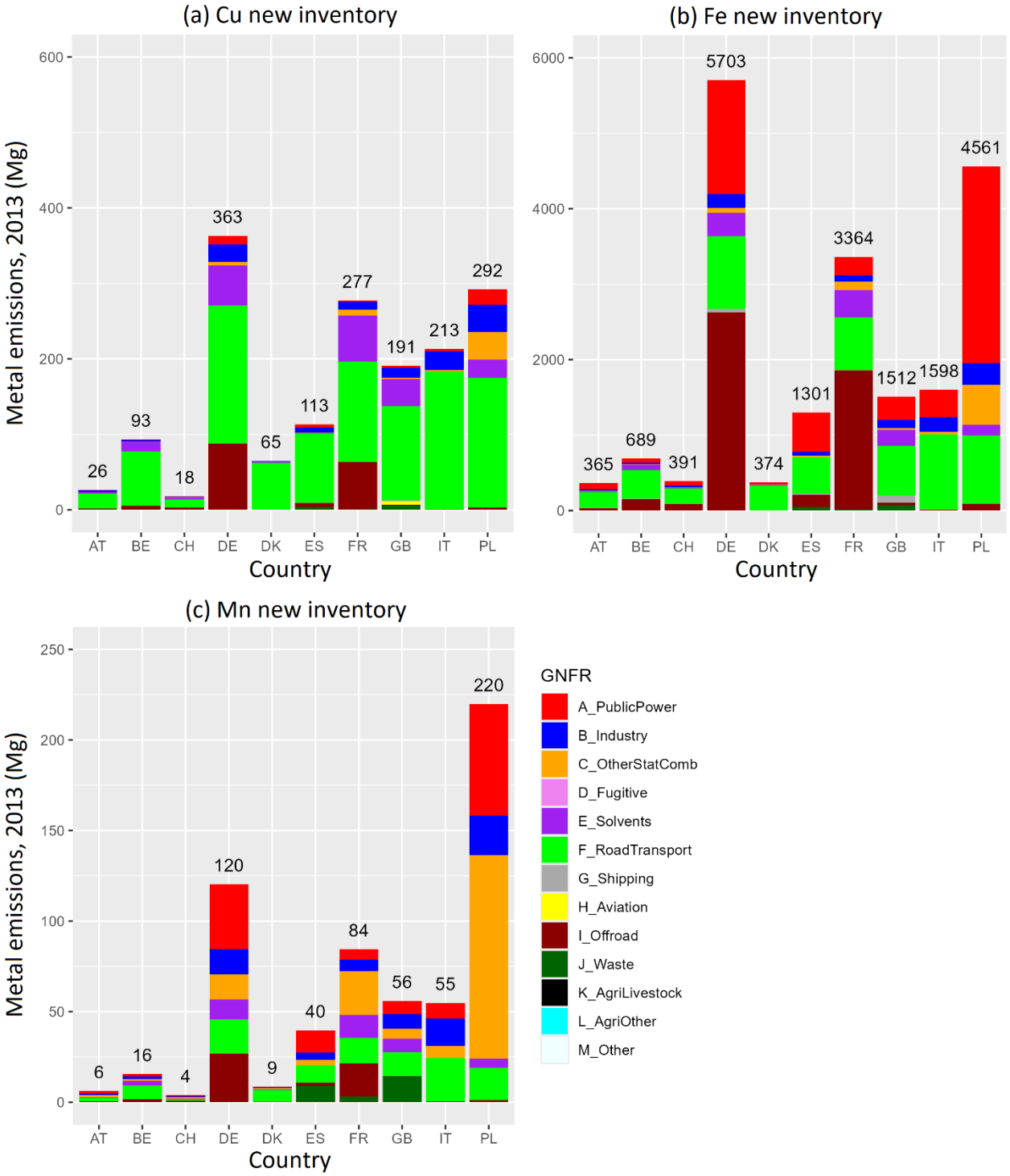


Figure 19: Metal emissions (Mg) for the year 2013, from (a) our new Cu inventory with the modifications developed in this article in the upper half, and from (b) our Fe inventory and (c) our Mn inventory, calculated with the method developed in this work

5.2. Main sources contributing to Cu, Fe and Mn emissions

5.2.1. French emissions

Details of Cu, Fe and Mn emissions for France, by NFR category, are given in Table 27. For Fe and Mn, the road abrasion sector (the sum of abrasion from brakes, tyres and the road surface itself) is a major source of emissions: 47% for Cu, 23% of the total for Fe and 18% for Mn. As with Cu, tyre abrasion is negligible. On the other hand, unlike Cu, a significant proportion of Fe and Mn comes from road surface abrasion: 1% of total abrasion for Cu, versus 35% for Fe and 61% for Mn. A large part of Fe and Mn emissions from brake abrasion. Non-energetic combustion of engine lubricants is also a major source of emissions for these metals, respectively 10% for Fe and 14% for Mn, but less than 22% for Cu.

Combustion is the main emission sector for Mn (42% of the total), an important sector for Fe (19%) and makes only 6% for Cu. We can take a closer look at the breakdown by type of combustion: Mn is very largely emitted by biomass (80%), to a lesser extent by coal combustion (15%), while oil accounts for a small share (5.1%). Fe is more evenly distributed among the various sources: coal leads the way (45%), followed by oil (36%) and then biomass (19%); finally, Cu is particularly emitted by biomass combustion (61% of total combustion) and by oil (33%), and little by coal (6%). Our estimates show a predominance of the railway sector for Fe emissions, with 53% of total Fe emissions. It is also an important sector for Cu and Mn, with 22% and 21% respectively. For Mn, waste incineration accounts for a small share of total emissions, within 3%. This sector is almost negligible for Cu and Fe, with less than 1% for each of these two metals.

Category	*NFR*	Cu (Mg yr^{-1})	Fe (Mg yr^{-1})	Mn (Mg yr^{-1})
On-Road abrasion (brake)	*1A3bvi*	129	531	6
On-Road abrasion (tyre)	*1A3bvi*	0.2	2	0.1
On-Road abrasion (road)	*1A3bvii*	2	286	10
Engine lubricant	*2G*	61	356.3	13
Biomass combustion	*Several NFR*	9.5	129	30
Coal combustion	*Several NFR*	1	300.5	6
Oil combustion	*Several NFR*	5	240	2
Waste	*5C1(a, bi, bii, biii, biv, bv, bvi), 5C2, 5E*	1	16	3
Railways	*1A3c*	61.5	1842	19

Table 27: French Cu, Fe and Mn inventory, 2013 for various emission sectors

5.2.2. European emissions

Fe and Mn emission inventories for 10 European countries and for the year 2013 are presented in Figure 19 (b) and (c) (see supplementary material for other countries). For most countries, the two main sources of anthropogenic Fe are the road transport sector and the public electricity and heat production sector. For Mn, the majority of anthropogenic emissions are due to the road sector, as well as industrial and non-industrial combustion, with different distributions between countries. As already found for Cu, there are large disparities between countries. This is partly explained by the poor representation of Cu emissions related to railway abrasion and the combustion of engine lubricants, which can be also important sources for Fe and Mn. As these sources are represented in only a limited number of countries, we did not systematically extrapolate values for countries where they are missing. This remains a weakness of the inventory that should be addressed in the future.

In the emissions shown in Figure 19, Poland is a special case. These differences can be explained by higher PM10 emissions (Figure 18) linked to the public and domestic energy production sectors and industry. As a result, higher Cu emissions associated with these sectors of activity are reported (Figure 19). Table 26 shows that the Fe/Cu and Mn/Cu ratios can be significant for wood and coal combustion, which results in Fe and Mn emissions being particularly significant for Poland (Figure 19). These data will need to be confirmed by observations.

5.3. Spatialized emissions

Figure 20 (a), (b), and (c) represent the spatialized annual anthropogenic emissions of Cu, Fe, and Mn, respectively, while Figure 20 (d) shows the spatialized annual emissions of PM_{10}. The native EMEP resolution of 0.1°x0.1° has been used. For Cu, very significant emissions are observed in urban centers and along motorways. The most important hotspots are the Benelux, the North Rhine Valley, the Po Valley and England. The regions of Paris, Madrid and Berlin are also significant emitters. This is consistent with the fact that Cu is mainly emitted by road traffic via the abrasion process. Strong Cu emissions also appear over southern Poland. In France, urban emissions are about 3kg km^{-2} yr^{-1}. Fe and especially Mn emissions have a spatial distribution partly similar to that of Cu due to the fact that traffic sources (roads and trains) account for a significant fraction of these emissions. However, there are differences, especially for Mn, with spatially more diffuse emissions and less marked gradients between rural areas and urban and road areas. This is mainly due to the importance of the biomass combustion sector which also affects urban areas. For Mn, we also observe high emissions in Poland. In France, these metals can reach emission levels in urban areas of the order of 20kg km^{-2} $year^{-1}$ for Fe, and of the order of 0.5kg km^{-2} $year^{-1}$ for Mn. The spatial gradients are overall, with the exception of Mn, more pronounced for these metals than for PM_{10} emissions which have more diversified sources. We also note that some countries, notably Albania and Belarus, have significantly lower emissions than their neighbors, most likely due to unreported emissions for Cu.

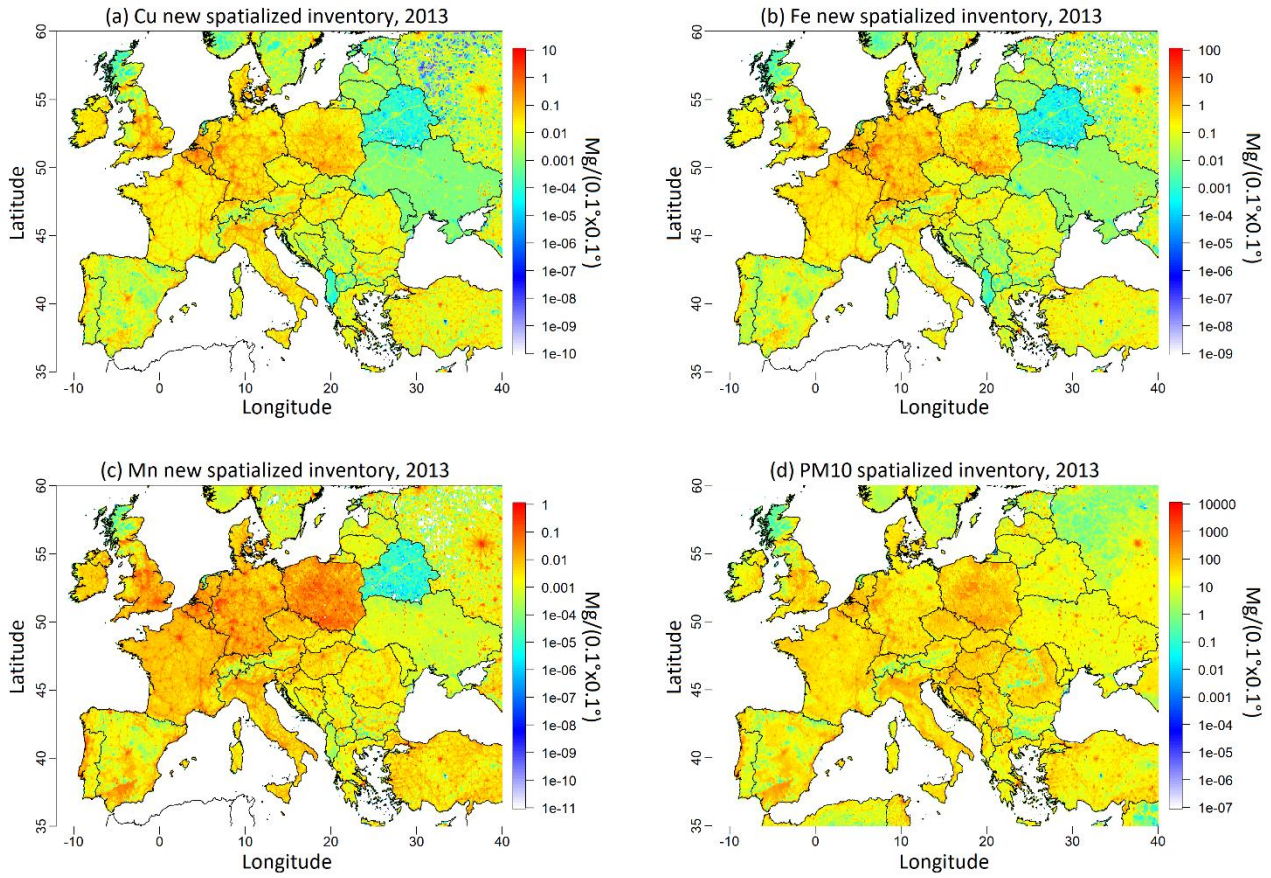


Figure 20: Spatialized metal emissions for the year 2013, from (a) Cu, (b) Fe, (c) Mn, from this work, and (d) PM_{10} from EMEP

5.4. Comparison with measurements and other emission inventories

5.4.1. Use of Fe/Cu and Mn/Cu ratios from measurements

The Fe/Cu and Mn/Cu ratios were calculated from our emission inventories and in situ concentration measurements (described in section 2.3). Although the nature of the quantities compared is different, in the absence of direct flux measurements, these comparisons provide information to estimate the quality of our inventories, particularly for environments close to emission sources such as traffic and urban areas. The Fe/Cu and Mn/Cu ratios for total emissions and for road emissions are shown in Figure 21, as well as the box plots of these ratios calculated from observations. Only data for France and the United Kingdom are shown, as these are the two countries for which the most data are available; the results for the other countries are presented in the supplementary material. For Fe, a significant difference is observed between the emission and the observation ratios. In France, the Fe/Cu ratio for total emissions is 12, while the median of the observations varies between 24 and 38.5, for urban and rural stations respectively, an underestimation by a factor of 2 to 3. For emissions related to road traffic only, the emission ratio is 5.5 and the median of the ratios of traffic stations is 21.5, an underestimation by a factor of 4. For the United Kingdom, the underestimation of emission ratios is even higher, by a factor of 4 to 5 for total emissions and 5 for road emissions.

For France, the Mn/Cu ratio for total emissions is 0.3, while the median of the field observations varies between 0.5 and 1.5 for urban and rural stations, an underestimation by a factor of 1.5 to 5. For traffic-related emissions, the ratio is 0.15, while for traffic monitoring stations, the median measured ratio is 0.3, an underestimation of a factor of 2. For the United Kingdom, these underestimations of emission ratios are quite similar to those for France, with a factor of 3 to 3.5 for total emissions, and 2 for road emissions.

Assuming that Cu emissions are well estimated for both France and the UK, this means that there is a significant underestimation of Fe and Mn emissions. This "lack" of emissions may come either from sources not accounted for in our inventory or from a poor estimation of the intensity of sources already included.

For Fe, the difference in higher ratios for transport indicates that part of the emissions deficit may come from traffic. This could be associated with a poor estimation of emissions linked to combustion or abrasion, but it is particularly important to consider the fact that the resuspension of road dust is not directly represented in the inventories. This process is generally represented dynamically in chemical transport models. For Mn, this difference seems to be higher in rural areas and may therefore be associated with an emission deficit in rural areas, for example biomass burning, but also to other sources transferred by air mass transport. However, it is clear that the interpretation of the results for remote areas strongly influenced by transport of air masses, such as rural environments, is more complex due to the greater mixing of air masses of different origins.

The differences with the observations, can certainly be partly explained by the lack of mineral dust sources in the inventory (for both natural and anthropogenic origins), including the resuspension of particles on road in urban environments. In the case of desert aerosols, Saharan dust episodes are frequent over Europe, and these particles contain Fe and Mn oxides, with an Fe/Cu ratio of 169 to 2,9, and a Mn/Cu ratio of 3 to 77 (Calzolai et al., 2015; Moreno et al., 2006). Pey et al. (2013) showed that over the period 2001-2011, African dust outbreaks in the European part of the Mediterranean basin happen between 17% and 37% of the annual days, depending on the sites, and that African dust is the largest source of PM_{10} in these regions. As for resuspension, in some contexts, a urban aerosol can be composed of up to 60% resuspended particles (Casotti Rienda and Alves, 2021). These resuspended dusts are composed of road abrasion and brake abrasion particles, which are important sources of metals (Amato et al, 2009; Amato et al, 2016), suggesting that resuspension can significantly increase ambient metal concentrations. It should be recalled that these two processes are generally not included in inventories estimating anthropogenic emissions. However, they can be accounted for in chemistry-transport models through the use of dedicated parameterizations as a function of specific dynamic variables, such as humidity and wind.

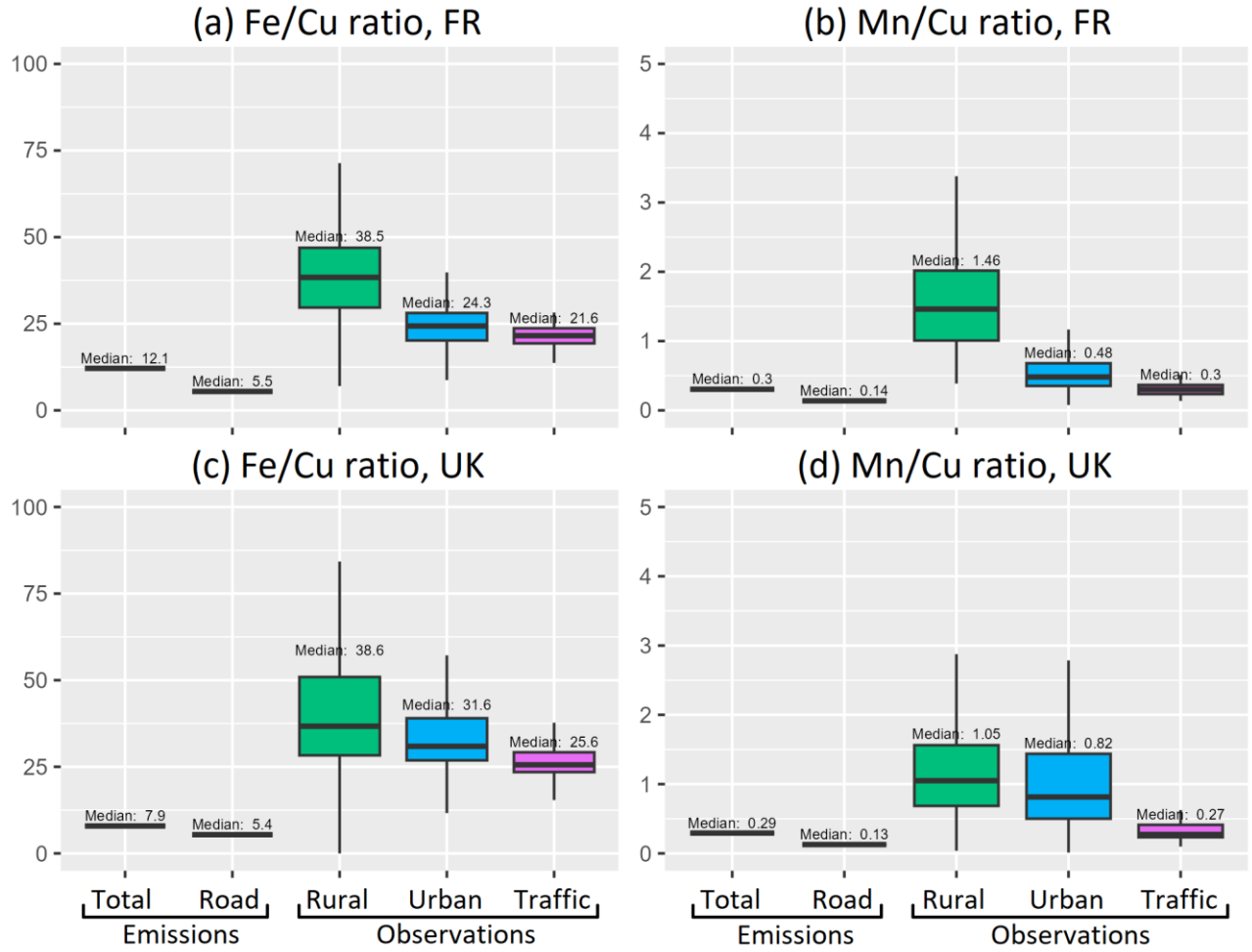


Figure 21: Boxplot of (a) Fe/Cu and (b) Mn/Cu for France, and of (c) Fe/Cu and (d) Mn/Cu for UK, for (from left to right) total emissions for each country, emissions from to the road sector (made of the E_Solvents and F_RoadTransport GNFR sectors), observations from rural background stations (2 stations and 164 points for France, 12 stations and 477 points for UK), observations from urban background stations (4 stations and 328 points for France, 12 stations and 221 points for UK), observations from traffic station (1 station and 69 points for France, 5 stations and 110 points for UK); the upper whisker extends from the hinge to the largest value no further than 1.5 * inter-quartile range (IQR) from the hinge; the lower whisker extends from the hinge to the smallest value at most 1.5 * IQR of the hinge.

5.4.2. Comparison with other inventories

To assess the quality of our emissions inventory, we compare it to the two main previous ones in this section. First, the National Atmospheric Emissions Inventory (NAEI) details Mn emissions data for the United Kingdom on the UK-AIR website (naei.beis.gov.uk/data/data-selector, last accessed: June 2023), in NFR format. We have aggregated this inventory in GNFR format and compared it to the one from this work for the year 2013, in Figure 22. Both inventories have a similar total amount of Mn emitted: 59Mg for the NAEI inventory, 56 for this work. The main differences between the two inventories concern: emissions related to road transport (E_Solvents & F_RoadTransport) which are significant in our inventory (23%) and negligible for the NAEI (1%); emissions related to waste combustion (J_Waste) which are significant in our inventory (25%) and negligible for the NAEI (0.1%); industrial emissions (B_Industry), which are predominant in the NAEI (79%), and almost 6 times lower in our inventory (14%). It can be mentioned that the inventory produced in this work uses transport sources that have been updated more recently; moreover, the sources related to

industrial processes are not taken into account in our inventory. These methodological differences partly explain the variability in sector-wise contributions.

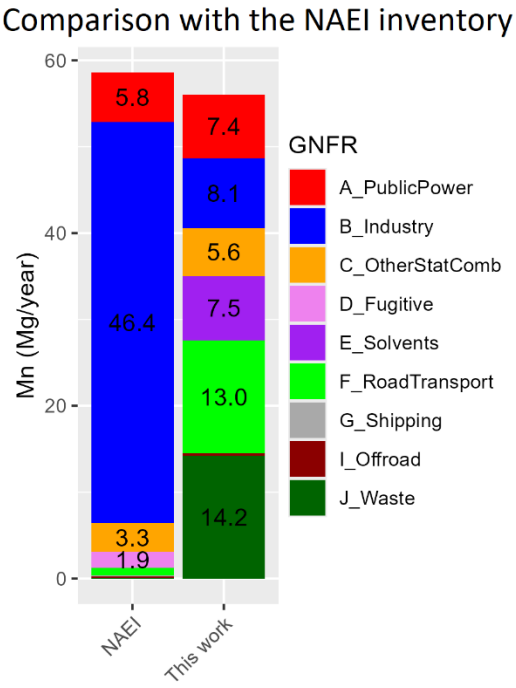


Figure 22: Comparison of Mn emissions of the NAEI inventory (left column) and this work (right column), given in GNFR nomenclature, for the year 2013 in UK

Secondly, Ito and Miyakawa (2023) developed a global inventory for Cu, Fe and Mn in PM, subsequently named IM2023. This inventory consists of an anthropogenic component, a lithogenic component (mineral dust), and a pyrogenic component (open combustion of biomass). Since our inventory covers only anthropogenic emissions, we consider only the anthropogenic component of IM2023 for comparisons. The comparison of this inventory with the one developed in this work is shown on Figure 23. As the particle sizes of the 2 inventories are not exactly the same, we compared our emissions in the PM10 fraction with the PM1 and TSP (Total Suspended Particles) fractions of IM2023. The Cu ratios between the IM2023 inventory and ours for different countries range from 0.2 to 1.4 for PM1 and from 0.9 to 6.7 for TSP. For Fe, these ratios range from 0.2 to 1.1 for PM1 and from 0.9 to 5.1 for TSP. For Mn, these ratios range from 0.2 to 2.7 for PM1 and from 1.0 to 16.0 for TSP. There are differences between these two inventories, which vary by country, but the values are of the same order of magnitude. For 21 out of 30 of the countries and emissions emission value shown in Figure 23, the emissions from this work are between the values for PM1 and TSP of the IM2023 inventory: 6 times for Cu, 8 times for Fe and 7 times for Mn. It is difficult to determine a variation in these differences between the different metals.

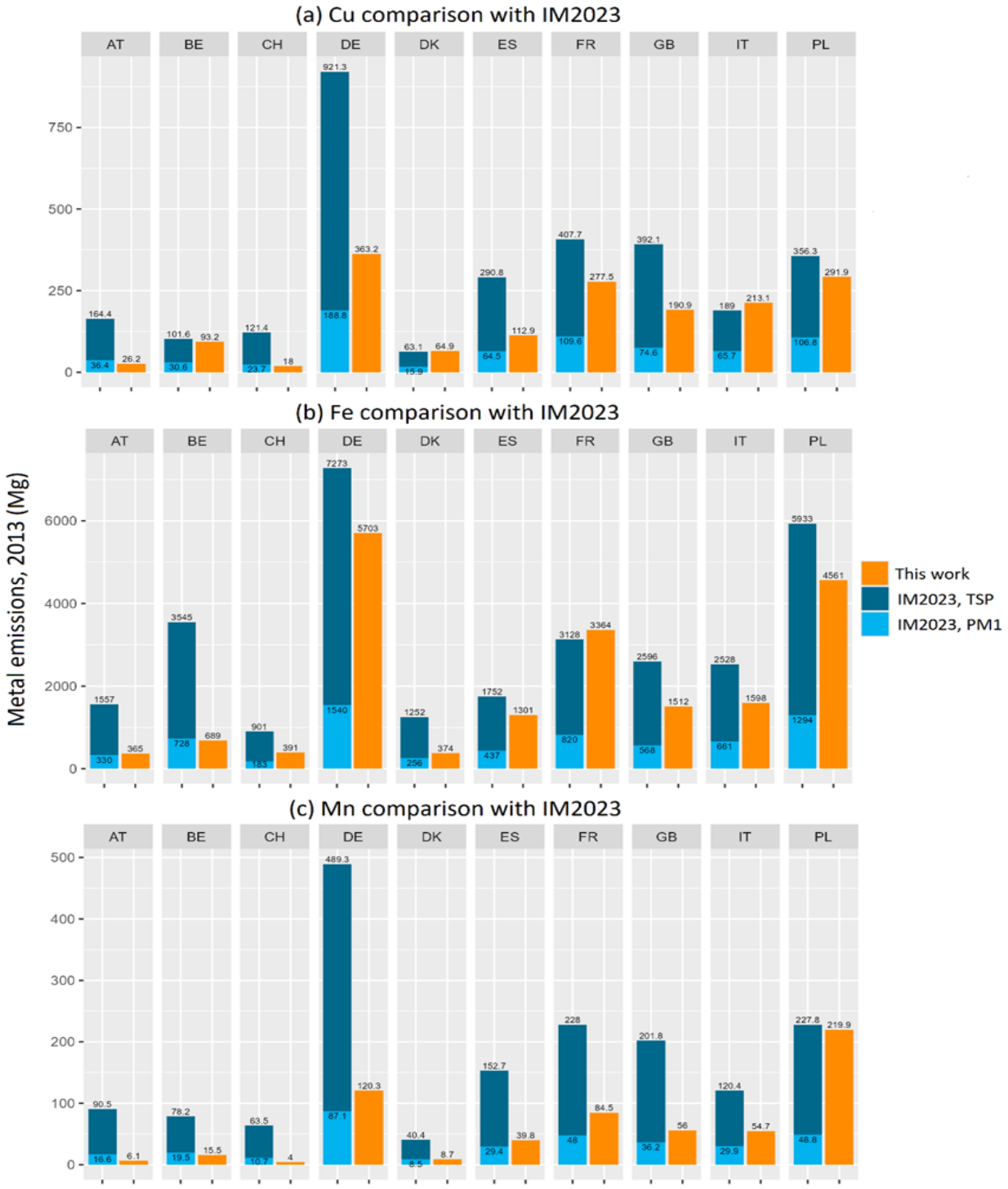


Figure 23: Comparison of (a) Cu, (b) Fe and (c) Mn emissions from this work (right column) with the IM2023 inventory (left column: light blue for PM_{20}, dark blue for PM_5), for the year 2013, for 10 European countries

As the country projection introduces errors (due to grid cells covering several countries), we also projected our emissions from the EMEP 0.1°x0.1° grid onto the 2°x2.5° grid of the IM2023 inventory (Figure 24) for comparison (for the PM5 fraction). Generally, both inventories show common emission hotspots in Western Europe (the Netherlands and northwestern Germany), and Central Europe (southern Poland), and also Eastern Europe (southeastern Ukraine, Moscow region), but higher values are observed in the IM2023 inventory for these hotspots. There are also additional

hotspots in Eastern Europe. For Cu, IM2023 emissions are somewhat higher than ours in most of Europe, notably at common hotspots displaying higher intensities for IM2023. For Fe, the hotspots are also much more pronounced for the IM2023 inventory than for ours, but the background levels are rather similar match. Mn emissions from IM2023 are much higher than ours over most of Central Europe, and the hotspots are also more pronounced.

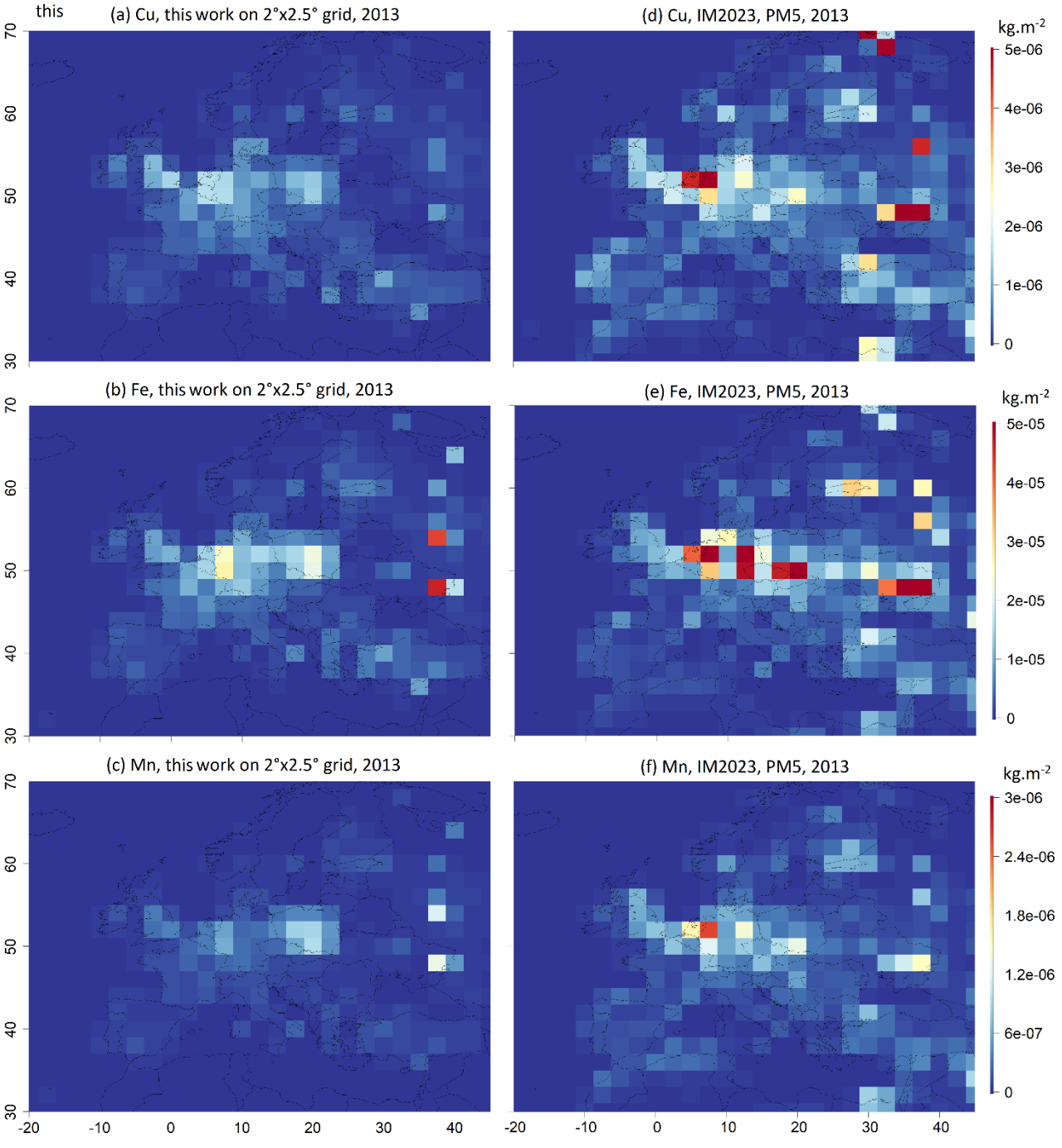


Figure 24: Comparison of (a) Cu, (b) Fe and (c) Mn emissions from our inventory, plotted on a 2°x2.5° grid, with the (d) Cu, (e) Fe and (f) Mn emissions from the IM2023 inventory over Europe, for the year 2013. (a) and (d) share the same scale, as do (b) and (e), and (c) and (f).

The results of these comparisons suggest that some of the initial assumptions can be questioned, especially the fact that industrial emissions associated with some processes are not considered. Since Cu emissions from the industrial sector are very low in the EMEP inventory for most countries (Figure 18 and Figure 27), and information on industrial processes is more limited, we have considered only the Fe/Cu and Mn/Cu ratios due to combustion in this sector, and have not taken into account metal emissions from specific industrial processes especially metallurgic processes that could exhibit very important values of these ratios (Alleman et al, 2010; Mbengue et al, 2017). However, in the NAEI inventory, the industrial source is important in England, and measurements in industrial environments in France and more generally in Europe confirm this (Liu et al., 2024). Part of the difference between observations and emissions could be explained by the absence of these emissions, at least in some regions where they would be significant. The comparison with the IM2023 inventory shows that our inventory for Fe is comparable for most countries, while our estimate for Mn is lower. However, it can be assumed that our inventory takes much better account of emissions from the road sector, which may explain the presence of Mn in urban and traffic stations. Finally, it is striking that all these inventories provide final annual total emissions of the same order of magnitude, although attributed to different sources. Since the emission ratios between other metals and Cu are lower than those obtained from observations, this calls for deeper investigations, including on-site measurements and emission factors, on the diversity of sources of these metals.

Conclusion

In this work, we have built a spatialized European inventory of Cu, Fe and Mn emissions for year 2013, considering their main sources, road abrasion, combustion of engine lubricants, abrasion of railway tracks. As Cu reporting is suggested but not mandatory in EMEP reporting guidelines, and Fe and Mn are not mentioned, we had to work with incomplete and unharmonized inventories for Cu and without any for Fe and Mn. In particular, we have corrected and completed the existing Cu inventories. In addition, we have established one of the first European inventories of Fe and Mn from the Cu inventory and a meticulous work of collecting the emission ratios by sectors of activity of Fe and Mn compared to Cu. These inventories of total annual anthropogenic emissions, obtained at the country level, were then spatialized based on the distribution of EMEP PM_{10}.

For Cu, emissions are mainly due to road brake wear, non-energy combustion of engine oils and rail transport (when data are available). For Fe particulate emissions, the dominant anthropogenic sources are abrasion in the railway sector, combustion for energy production and road transport with a significant share related to abrasion. For Mn, the main sources are biomass combustion and roads and rail abrasion. These new emission inventories for Fe and Mn still show inhomogeneities between countries that are not realistic and are partly related to differences already present in the PM_{10} and Cu inventories. Some missing information prevents estimation of emissions for all sources, particularly for rail transport, which appears to be a key source and requires dedicated analysis.

To estimate the strengths and weaknesses of our inventories we also compared them with existing inventories. In the case of Mn, the comparison of our inventory with the one developed in the United Kingdom shows a good agreement of total emissions (± 20%), but with significant differences between sectors of activity, particularly linked to the share of industrial processes in emissions. In

729 the case of global inventories, the inventory developed in this work is more complete and explicitly
730 integrates the roads and rail abrasion, but once again the question of emissions linked to industrial
731 processes may arise. This is clearly an issue that needs to be addressed in the future. We also used
732 in situ observations of concentrations for these 3 metals to assess our inventory. For this, we used
733 the observed Fe/Cu and Mn/Cu ratios and compared them to those in our inventory. These ratios
734 are lower for calculated emissions than for actual measurements, suggesting a significant
735 underestimation of Fe and Mn emissions in our inventory. This can be explained firstly by the
736 potential impact of sources not generally integrated in inventories such as mineral dust emitted by
737 wind erosion or the resuspension of particles by traffic. This could also result from inaccuracies in
738 existing European Cu inventories, such as the lack of railways emissions in most countries, or from
739 the reference data used to calculate the ratios applied in the Fe and Mn inventory. To go further in
740 this direction, it will be necessary to use a transport chemistry model to compare simulated and
741 observed concentrations. This could allow for sensitivity tests on emissions and help assess the
742 importance of dynamic processes.

743 Finally, although many hypotheses remain to be tested, we have built a new European Cu inventory
744 that is more reliable than the existing one, and we have established the very first European
745 inventories of anthropogenic emissions of Fe and Mn to date. These inventories can already be used
746 to estimate the main European emission sources for Cu, Fe and Mn, and can also be used by
747 chemical transport models. They could therefore lead to future works regarding these metals, and
748 help to estimate the health impact of different source of particles based on their respective chemical
749 composition.

750

751 **Acknowledgments**

752 **Financial support**

753 The PhD of ND is funded by Paris Region PHD program in the framework of the research network on
754 air quality, the DIM Qi². This work has also been supported by the EU Horizon 2020 Green Deal
755 project RI-URBANS (grant no. 101036245). Authors want to thank the EU project #874753 REMEDIA
756 which currently supports the activities of N. Dubois. Authors also thanks the Anses (ANSES-22-
757 AQACIA-01) for supporting this work.

758 The work at IGE for the Andra-OPE site is supported by a long-term grant from Andra. This project
759 was partially supported for the analytical part at IGE by the ANR project ANR GetOPstandOP ANR19-
760 CE34-002 and Idex ACME (ANR-15-IDEX-02). The CARA program is funded the French Ministry of
761 Environment. This work was granted access to the HPC resources of TGCC under the allocation 2022-
762 A0130107232 made by GENCI.

763 **Author contributions**

764 **Nicolas Dubois**: Writing – original draft, Methodology, Investigation, Formal analysis,
765 Conceptualization. **Gilles Foret**: Writing – review & editing, Methodology, Investigation, Funding
766 acquisition, Conceptualization. **Guillaume Siour**: Writing – review & editing, Methodology,
767 Investigation, Formal analysis, Conceptualization. **Gaelle Uzu**: Writing – review & editing,
768 Methodology, data curation. **Florian Couvidat** : Writing – review & editing, Methodology. **Matthieu**

769 **Vida** : Methodology. **Jean-Marc André** : Writing – review & editing, Methodology, Investigation,
770 Funding acquisition, Conceptualization. **Sophie Moukhtar :** Writing – review & editing,
771 Methodology, Investigation, Conceptualization. **Nathalia Sirina-Leboine :** Funding acquisition.
772 **Robin Aujay-Plouzeau :** data curation. **Laurent Alleman** : Writing – review & editing, data curation.
773 **Sébastien Conil :** Writing – review & editing, data curation. **Cyril Pallares :** data curation. **Guillaume**
774 **Salque-Moreton** : data curation. **Evdokia Stratigou** : data curation. **Andres Alastuey** : Writing –
775 review & editing, data curation. **Xavier Quérol :** Writing – review & editing, data curation. **Akinori**
776 **Ito :** Writing – review & editing, Methodology, data curation. **Jean-Luc Jaffrezo**: Writing – review &
777 editing, Methodology, Data Curation. **Olivier Favez :** Writing – review & editing, Methodology, data
778 curation. **Matthias Beekmann :** Writing – review & editing, Methodology, Investigation, Funding
779 acquisition, Conceptualization.

780

781 **Data availability**

782 All measurement and PMF data for this paper are archived at the IGE, and are available on request
783 from the corresponding authors (JLJ and GU). The codes and modelling data are available from the
784 LISA authors (ND, GF, MB, GS). The model is available here: https://www.lmd.polytechnique.
785 fr/chimere.
786

References

Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B., Gauthier, D., 2002. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. Waste Manag Res 20, 55–68. https://doi.org/10.1177/0734242X0202000107

ADEME, 2013. Improvement of the knowledge of the atmospheric emission from vehicles fires, Contribution of this source to the national emission inventory.

Alleman, L. Y., L. Lamaison, E. Perdrix, A. Robache, J-C. Galloo, PM_{10} metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone, Atmospheric Research, Volume 96, Issue 4, 2010, Pages 612-625, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.02.008.

Amato, F., M. Pandolfi, A. Escrig, X. Querol, A. Alastuey, J. Pey, N. Perez, P.K. Hopke, Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2, Atmospheric Environment, Volume 43, Issue 17, 2009, Pages 2770-2780, ISSN 1352-2310, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.039

Amato, F., O. Favez, M. Pandolfi, A. Alastuey, X. Querol, S. Moukhtar, B. Bruge, S. Verlhac, J.A.G. Orza, N. Bonnaire, T. Le Priol, J.-F. Petit, J. Sciare, Traffic induced particle resuspension in Paris: Emission factors and source contributions, Atmospheric Environment, Volume 129, 2016, Pages 114-124, ISSN 1352-2310, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.022.

Argyropoulos, G., Manoli, E., Kouras, A., Samara, C., 2012. Concentrations and source apportionment of PM10 and associated major and trace elements in the Rhodes Island, Greece. Science of The Total Environment 432, 12–22. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.076

Bernasconi, D., Caviglia, C., Destefanis, E., Agostino, A., Boero, R., Marinoni, N., Bonadiman, C., Pavese, A., 2022. Influence of speciation distribution and particle size on heavy metal leaching from MSWI fly ash. Waste Management 138, 318–327. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.12.008

Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic. Environ. Sci. Technol. 40, 1144–1153. https://doi.org/10.1021/es0486925

Bogush, A., Stegemann, J.A., Wood, I., Roy, A., 2015. Element composition and mineralogical characterisation of air pollution control residue from UK energy-from-waste facilities. Waste Management 36, 119–129. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.017

Bogush, A.A., Stegemann, J.A., Roy, A., 2019. Changes in composition and lead speciation due to water washing of air pollution control residue from municipal waste incineration. Journal of Hazardous Materials 361, 187–199. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.051

Burkhardt, M., Rossi, L., Boller, M., 2008. Diffuse release of environmental hazards by railways. Desalination 226, 106–113. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.102

Calzolai, G., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M., Giannoni, M., Becagli, S., Traversi, R., Marconi, M., Frosini, D., Severi, M., Udisti, R., di Sarra, A., Pace, G., Meloni, D., Bommarito, C., Monteleone, F., Anello, F., Sferlazzo, D.M., 2015. Characterization of PM10 sources in the central Mediterranean. Atmospheric Chemistry and Physics 15, 13939–13955. https://doi.org/10.5194/acp-15-13939-2015

Casotti Rienda, I., Alves, C.A., 2021. Road dust resuspension: A review. Atmospheric Research 261, 105740. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105740

Chang, C.-Y., Wang, C.-F., Mui, D.T., Chiang, H.-L., 2009. Application of methods (sequential extraction procedures and high-pressure digestion method) to fly ash particles to determine the element constituents: A case study for BCR 176. Journal of Hazardous Materials 163, 578–587. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.039

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

Chen, L.-C., Maciejczyk, P., D. Thurston, G., 2022. Chapter 6 - Metals and air pollution, in: Nordberg, G.F., Costa, M. (Eds.), Handbook on the Toxicology of Metals (Fifth Edition). Academic Press, pp. 137–182. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823292-7.00004-8

Citepa (Ed.), 2024a. Rapport Secten éd. 2024 Émissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques en France,| 1990-2023.

Citepa (Ed.), 2024b. CEE-NU Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en Franceau titre de la convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance et de la directive européenne concernant la réduction des émissions nationales de certains polluants atmosphériques.

Citepa (Ed.), 2024c. OMINEA - 21ème édition Organisation et méthodes des inventaires nationaux des émissions atmosphériques en France.

Citepa (Ed.), 2025. Rapport Secten – Emissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques 1990-2024.

Coufalík, P., Matoušek, T., Křůmal, K., Vojtíšek-Lom, M., Beránek, V., Mikuška, P., 2019. Content of metals in emissions from gasoline, diesel, and alternative mixed biofuels. Environmental Science and Pollution Research 26, 29012–29019. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06144-4

Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., Chaumerliac, N., 2005. Transition Metals in Atmospheric Liquid Phases: Sources, Reactivity, and Sensitive Parameters. Chem. Rev. 105, 3388–3431. https://doi.org/10.1021/cr040649c

EMEP, 2024. 1.A.3.b.vi Road transport: Automobile tyre and brake wear & 1.A.3.b.vii Road transport: Automobile road abrasion.

EMEP, 2023. 5.C.2 Open burning of waste.

European Environment Agency, 2023. Harm to human health from air pollution in Europe – Burden of disease 2023. Publications Office of the European Union.

Fang, T., Guo, H., Zeng, L., Verma, V., Nenes, A., Weber, R.J., 2017. Highly Acidic Ambient Particles, Soluble Metals, and Oxidative Potential: A Link between Sulfate and Aerosol Toxicity. Environ. Sci. Technol. 51, 2611–2620. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06151

Fang, T., Lakey, P.S.J., Weber, R.J., Shiraiwa, M., 2019. Oxidative Potential of Particulate Matter and Generation of Reactive Oxygen Species in Epithelial Lining Fluid. Environ. Sci. Technol. 53, 12784–12792. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03823

Favez, O., Weber, S., Petit, J.-E., Alleman, L.Y., Albinet, A., Riffault, V., Chazeau, B., Amodeo, T., Salameh, D., Zhang, Y., Srivastava, D., Samaké, A., Aujay-Plouzeau, R., Papin, A., Bonnaire, N., Boullanger, C., Chatain, M., Chevrier, F., Detournay, A., Dominik-Sègue, M., Falhun, R., Garbin, C., Ghersi, V., Grignion, G., Levigoureux, G., Pontet, S., Rangognio, J., Zhang, S., Besombes, J.-L., Conil, S., Uzu, G., Savarino, J., Marchand, N., Gros, V., Marchand, C., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., 2021. Overview of the French Operational Network for In Situ Observation of PM Chemical Composition and Sources in Urban Environments (CARA Program). Atmosphere 12. https://doi.org/10.3390/atmos12020207

Fussell, J.C., Franklin, M., Green, D.C., Gustafsson, M., Harrison, R.M., Hicks, W., Kelly, F.J., Kishta, F., Miller, M.R., Mudway, I.S., Oroumiyeh, F., Selley, L., Wang, M., Zhu, Y., 2022. A Review of Road Traffic-Derived Non-Exhaust Particles: Emissions, Physicochemical Characteristics, Health Risks, and Mitigation Measures. Environ. Sci. Technol. 56, 6813–6835. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01072

Gao, D., Ripley, S., Weichenthal, S., Godri Pollitt, K.J., 2020. Ambient particulate matter oxidative potential: Chemical determinants, associated health effects, and strategies for risk management. Free Radical Biology and Medicine 151, 7–25. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.04.028

Gerlofs-Nijland, M.E., Bokkers, B.G.H., Sachse, H., Reijnders, J.J.E., Gustafsson, M., Boere, A.J.F., Fokkens, P.F.H., Leseman, D.L.A.C., Augsburg, K., Cassee, F.R., 2019. Inhalation toxicity profiles of particulate matter: a comparison between brake wear with other sources of emission. Inhalation Toxicology 31, 89–98. https://doi.org/10.1080/08958378.2019.1606365

Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., Harrison, R.M., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. Atmospheric Environment 44, 141–146. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.016

Glojek K, Thuy DNV, Weber S, Manousakas M, Uzu G, Elazzouzi R, Džepina K, Darfeuil S, Jaffrezo JL, Žabkar R, Turšič J, Podkoritnik A and Močnik G, Annual variation of source contributions to PM10 and oxidative potential in a mountainous area with traffic, biomass burning, cement-plant and biogenic influences. Environ. Interna., 10.1016/j.envint.2024.108787, 2024.

Goddard, S.L., Williams, K.R., Robins, C. et al. Concentration trends of metals in ambient air in the UK: a review. Environ Monit Assess 191, 683 (2019). https://doi.org/10.1007/s10661-019-7824-2

Gonet, T., Maher, B.A., 2019. Airborne, Vehicle-Derived Fe-Bearing Nanoparticles in the Urban Environment: A Review. Environ. Sci. Technol. 53, 9970–9991. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01505

Grigoratos, T., Martini, G., 2015. Brake wear particle emissions: a review. Environmental Science and Pollution Research 22, 2491–2504. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8

Hulskotte, J., Denier van der Gon, H., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M., 2007. Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 56, 223–31. https://doi.org/10.2166/wst.2007.456

Harrison, R.M., J. Allan, D. Carruthers, M. R. Heal, A. C. Lewis, B. Marner, T. Murrells, A. Williams, Non-exhaust vehicle emissions of particulate matter and VOC from road traffic : A review, Atmos. Env., 262, 2021, 118592, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118592.

Hulskotte, J.H.J., Roskam, G.D., Denier van der Gon, H.A.C., 2014. Elemental composition of current automotive braking materials and derived air emission factors. Atmospheric Environment 99, 436–445. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.007

Ito, A., Miyakawa, T., 2023. Aerosol Iron from Metal Production as a Secondary Source of Bioaccessible Iron. Environ. Sci. Technol. 57, 4091–4100. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c06472

Jandacka, D., Kovalova, D., Durcanska, D., Decky, M., 2021. Chemical composition, morphology, and distribution of particulate matter produced by road pavement abrasion using different types of aggregates and asphalt binder. Cogent Engineering 8, 1884325. https://doi.org/10.1080/23311916.2021.1884325

Kajino, M., Hagino, H., Fujitani, Y., Morikawa, T., Fukui, T., Onishi, K., Okuda, T., Kajikawa, T., Igarashi, Y., 2020. Modeling Transition Metals in East Asia and Japan and Its Emission Sources. GeoHealth 4, e2020GH000259. https://doi.org/10.1029/2020GH000259

Karagulian, F., Belis, C. A., Dora, C. F. C., Prüss-Ustün, A. M., Bonjour, S., Adair-Rohani, H., & Amann, M. (2015). Contributions to cities' ambient particulate matter (PM) : A systematic review of local source contributions at global level. Atmospheric environment, 120, 475-483.Lakey, P.S.J., Berkemeier, T., Tong, H., Arangio, A.M., Lucas, K., Pöschl, U., Shiraiwa, M., 2016. Chemical exposure-response relationship between air pollutants and reactive oxygen species in the human respiratory tract. Scientific Reports 6, 32916. https://doi.org/10.1038/srep32916

Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. Nature 525, 367–371. https://doi.org/10.1038/nature15371

Lelieveld, S., Wilson, J., Dovrou, E., Mishra, A., Lakey, P.S.J., Shiraiwa, M., Pöschl, U., Berkemeier, T., 2021. Hydroxyl Radical Production by Air Pollutants in Epithelial Lining Fluid Governed by Interconversion and Scavenging of Reactive Oxygen Species. Environ. Sci. Technol. 55, 14069–14079. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03875

Liu, X., X. Zhang, T. Wang, B. Jin, L. Wu, R. Lara, M. Monge, C. Reche, J-L. Jaffrezo, G. Uzu, P. Dominutti, S. Darfeuil, O. Favez, S. Conil, N. Marchand, S. Castillo, J. D. de la Rosa, G. Stuart, K. Eleftheriadis, E. Diapouli, M. I. Gini, S. Nava, C. Alves, X. Wang, Y. Xu, D. C. Green, D. C.S. Beddows, R. M. Harrison, A. Alastuey, X. Querol, PM10-bound trace elements in pan-European urban atmosphere, Environmental Research, Volume 260, 2024, 119630, ISSN 0013-9351, https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119630.

Maciejczyk, P., Chen, L.-C., Thurston, G., 2021. The Role of Fossil Fuel Combustion Metals in PM2.5 Air Pollution Health Associations. Atmosphere 12. https://doi.org/10.3390/atmos12091086

Mbengue, S., L. Y. Alleman, P. Flament, Metal-bearing fine particle sources in a coastal industrialized environment, Atmospheric Research, Volume 183, 2017, Pages 202-211, ISSN 0169-8095, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2016.08.014.

Miazgowicz, A., Krennhuber, K., Lanzerstorfer, C., 2020. Metals concentrations in road dust from high traffic and low traffic area: a size dependent comparison. International Journal of Environmental Science and Technology 17, 3365–3372. https://doi.org/10.1007/s13762-020-02667-3

Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., Gibbons, W., 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–Sahel Dust Corridor. Chemosphere 65, 261–270. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.052

Nicula, E.-A., Soporan, V., Ilea, P., Imre-Lucaci, F., Soporan, B., Bere, P., Nemes, O., 2012. Characterisation of generated ash from hazardous waste incineration. Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia 57, 147–156.

Park, M., Joo, H.S., Lee, K., Jang, M., Kim, S.D., Kim, I., Borlaza, L.J.S., Lim, H., Shin, H., Chung, K.H., Choi, Y.-H., Park, S.G., Bae, M.-S., Lee, J., Song, H., Park, K., 2018. Differential toxicities of fine particulate matters from various sources. Scientific Reports 8, 17007. https://doi.org/10.1038/s41598-018-35398-0

Pernigotti, D., Belis, C.A., Spanò, L., 2016. SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. Atmospheric Pollution Research 7, 307–314. https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.007

Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., Forastiere, F., and Stafoggia, M.: African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001–2011: PM10 concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology, Atmos. Chem. Phys., 13, 1395–1410, https://doi.org/10.5194/acp-13-1395-2013, 2013.

Raclavská, H., Corsaro, A., Hartmann-Koval, S., Juchelková, D., 2017. Enrichment and distribution of 24 elements within the sub-sieve particle size distribution ranges of fly ash from wastes incinerator plants. Journal of Environmental Management 203, 1169–1177. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.073

Reff, A., Bhave, P.V., Simon, H., Pace, T.G., Pouliot, G.A., Mobley, J.D., Houyoux, M., 2009. Emissions Inventory of PM2.5 Trace Elements across the United States. Environ. Sci. Technol. 43, 5790–5796. https://doi.org/10.1021/es802930x

See, S.W., Wang, Y.H., Balasubramanian, R., 2007. Contrasting reactive oxygen species and transition metal concentrations in combustion aerosols. Environmental Research 103, 317–324. https://doi.org/10.1016/j.envres.2006.08.012

Shahpoury, P., Zhang, Z.W., Arangio, A., Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., Harner, T., Nenes, A., 2021. The influence of chemical composition, aerosol acidity, and metal dissolution on the oxidative potential of fine particulate matter and redox potential of the lung lining fluid. Environment International 148, 106343. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106343

Shiraiwa, M., Ueda, K., Pozzer, A., Lammel, G., Kampf, C.J., Fushimi, A., Enami, S., Arangio, A.M., Fröhlich-Nowoisky, J., Fujitani, Y., Furuyama, A., Lakey, P.S.J., Lelieveld, J., Lucas, K., Morino, Y., Pöschl, U., Takahama, S., Takami, A., Tong, H., Weber, B., Yoshino, A., Sato, K., 2017. Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales. Environ. Sci. Technol. 51, 13545–13567. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04417

Skeaff, J.M., Dubreuil, A.A., 1997. Calculated 1993 emission factors of trace metals for Canadian non-ferrous smelters. Atmospheric Environment 31, 1449–1457. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(96)00319-6

Sylvestre A, Mizzi A, Mathiot S, Masson F, Jaffrezo JL, Dron J, Mesbah B, Wortham H and Marchand N, Comprehensive chemical characterization of industrial PM2.5 from steel industry activities. Atmos Envir., 10.1016/j.atmosenv.2016.12.032, 2017.

Turn, S.Q., Jenkins, B.M., Chow, J.C., Pritchett, L.C., Campbell, D., Cahill, T., Whalen, S.A., 1997. Elemental characterization of particulate matter emitted from biomass burning: Wind tunnel derived source profiles for herbaceous and wood fuels. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 102, 3683–3699. https://doi.org/10.1029/96JD02979

Vithanage, M., Bandara, P.C., Novo, L.A.B., Kumar, A., Ambade, B., Naveendrakumar, G., Ranagalage, M., Magana-Arachchi, D.N., 2022. Deposition of trace metals associated with atmospheric particulate matter: Environmental fate and health risk assessment. Chemosphere 303, 135051. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135051

Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Bopp, L., Chappell, A., Ciais, P., Hauglustaine, D., Peñuelas, J., Tao, S., 2015. Sources, transport and deposition of iron in the global atmosphere. Atmospheric Chemistry and Physics 15, 6247–6270. https://doi.org/10.5194/acp-15-6247-2015

Weber, S., Hoffmann, P., Ensling, J., Dedik, A.N., Weinbruch, S., Miehe, G., Gütlich, P., Ortner, H.M., 2000. CHARACTERIZATION OF IRON COMPOUNDS FROM URBAN AND RURAL AEROSOL SOURCES. Journal of Aerosol Science 31, 987–997. https://doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00564-9

Wei, J., Fang, T., Lakey, P.S.J., Shiraiwa, M., 2022. Iron-Facilitated Organic Radical Formation from Secondary Organic Aerosols in Surrogate Lung Fluid. Environ. Sci. Technol. 56, 7234–7243. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04334

Weichenthal, S., Lavigne Eric, Traub Alison, Umbrio Dana, You Hongyu, Pollitt Krystal, Shin Tim, Kulka Ryan, Stieb Dave M., Korsiak Jill, Jessiman Barry, Brook Jeff R., Hatzopoulou Marianne, Evans Greg, Burnett Richard T., 2021. Association of Sulfur, Transition Metals, and the Oxidative Potential of Outdoor PM2.5 with Acute Cardiovascular Events: A Case-Crossover Study of Canadian Adults. Environmental Health Perspectives 129, 107005. https://doi.org/10.1289/EHP9449

West, J.J., Cohen, A., Dentener, F., Brunekreef, B., Zhu, T., Armstrong, B., Bell, M.L., Brauer, M., Carmichael, G., Costa, D.L., Dockery, D.W., Kleeman, M., Krzyzanowski, M., Künzli, N., Liousse, C., Lung, S.-C.C., Martin, R.V., Pöschl, U., Pope, C.A.I., Roberts, J.M., Russell, A.G., Wiedinmyer, C., 2016. "What We Breathe Impacts Our Health: Improving Understanding of the Link between Air Pollution and Health." Environ. Sci. Technol. 50, 4895–4904. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03827

Zhou, J., Wu, S., Pan, Y., Zhang, L., Cao, Z., Zhang, X., Yonemochi, S., Hosono, S., Wang, Y., Oh, K., Qian, G., 2015. Enrichment of heavy metals in fine particles of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash and associated health risk. Waste Management 43, 239–246. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.026

Supplementary material

GNFR	Description
A_PublicPower	Public electricity and heat production for the public grid
B_Industry	Combustion and process in industry
C_OtherStationaryComb	Small combustion from other sector
D_Fugitive	Fugitive emissions from fuel production and transport
E_Solvents	Use of solvents
F_RoadTransport	Road transport
G_Shipping	Domestic navigation
H_Aviation	Landing and take-off of international and domestic aviation
I_Offroad	Other mobile sources
J_Waste	Treatment and incineration of waste
K_AgriLivestock	Manure management from livestock
L_AgriOther	Agriculture
M_Other	Other anthropogenic sources
N_Natural	Natural
O_AviCruise	Cruise phase of international and domestic aviation
P_IntShipping	International navigation
z_Memo	Multilateral operations

Table 28: List of the GNFR sectors

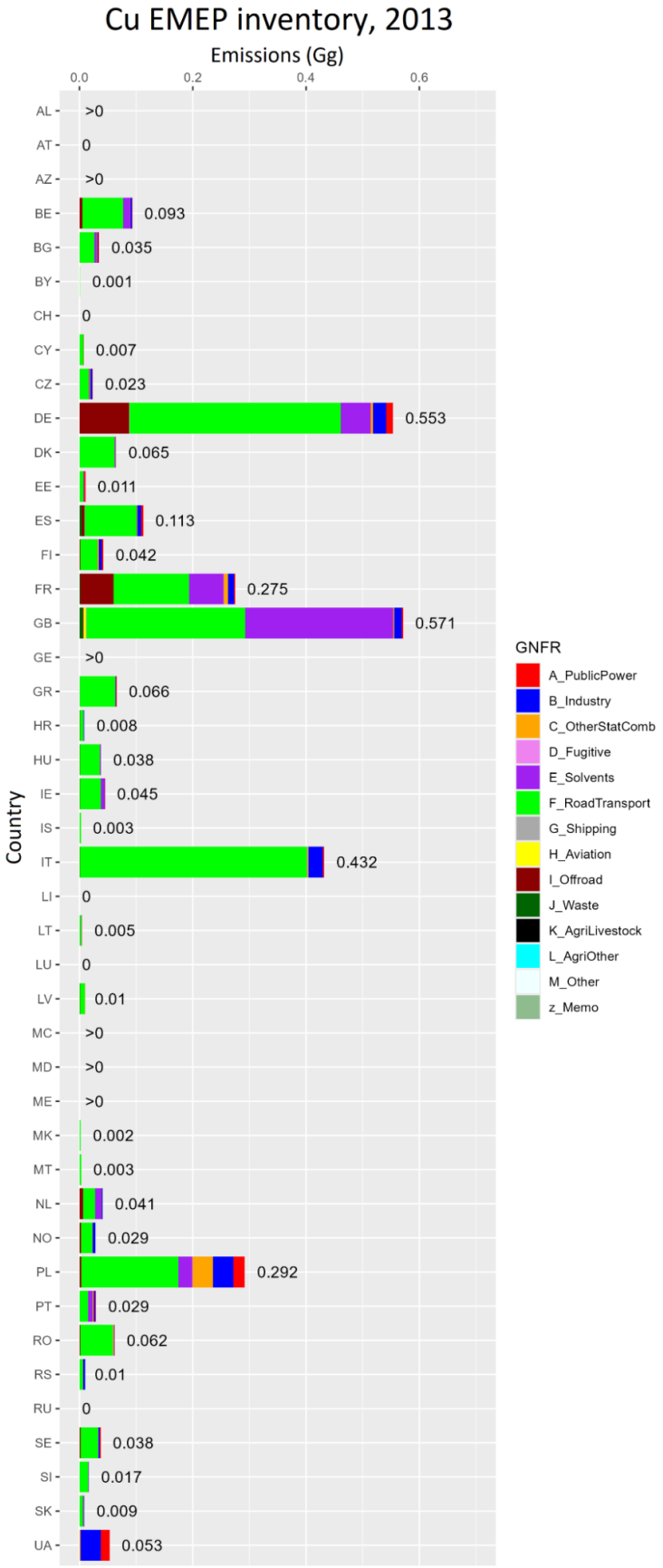


Figure 25: Cu emissions (Gg) for the year 2013, for every country available from the EMEP emission database

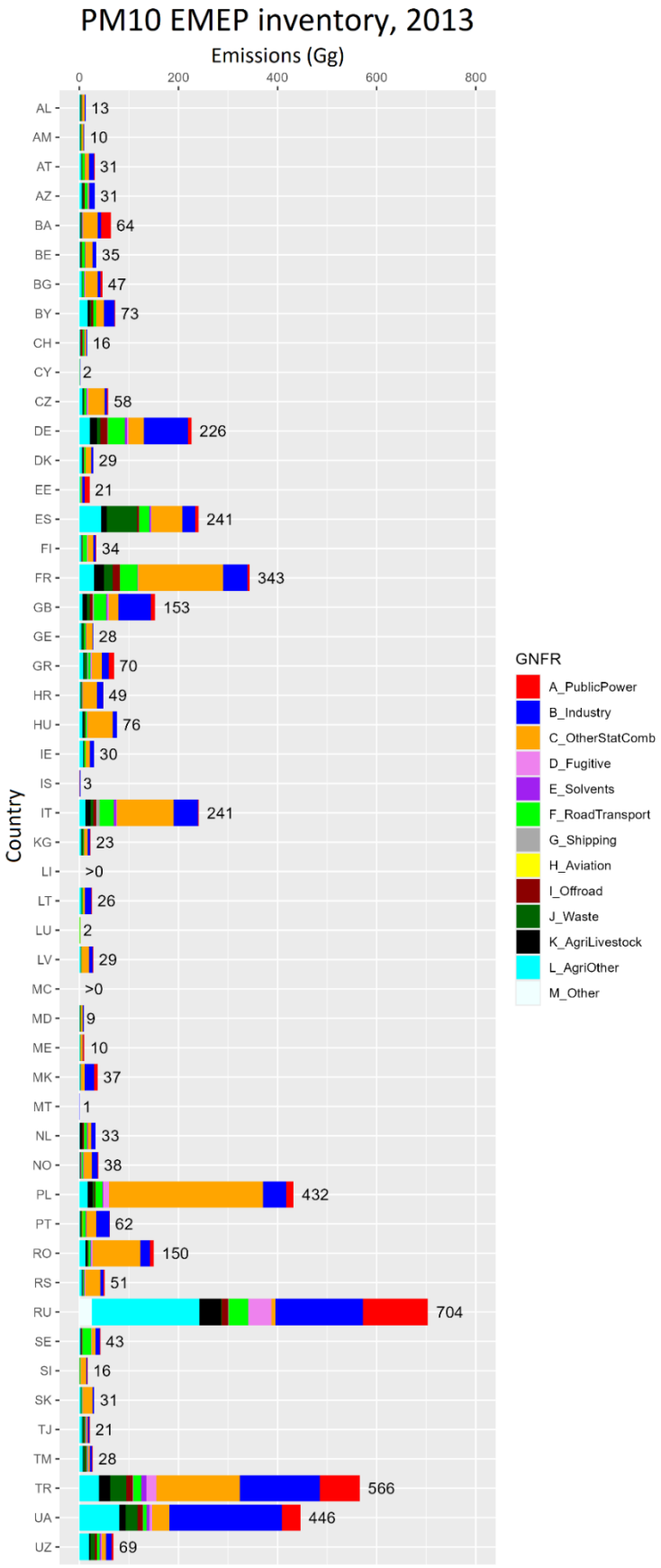


Figure 26: PM10 emissions (Gg) for the year 2013, for every country available from the EMEP emission database

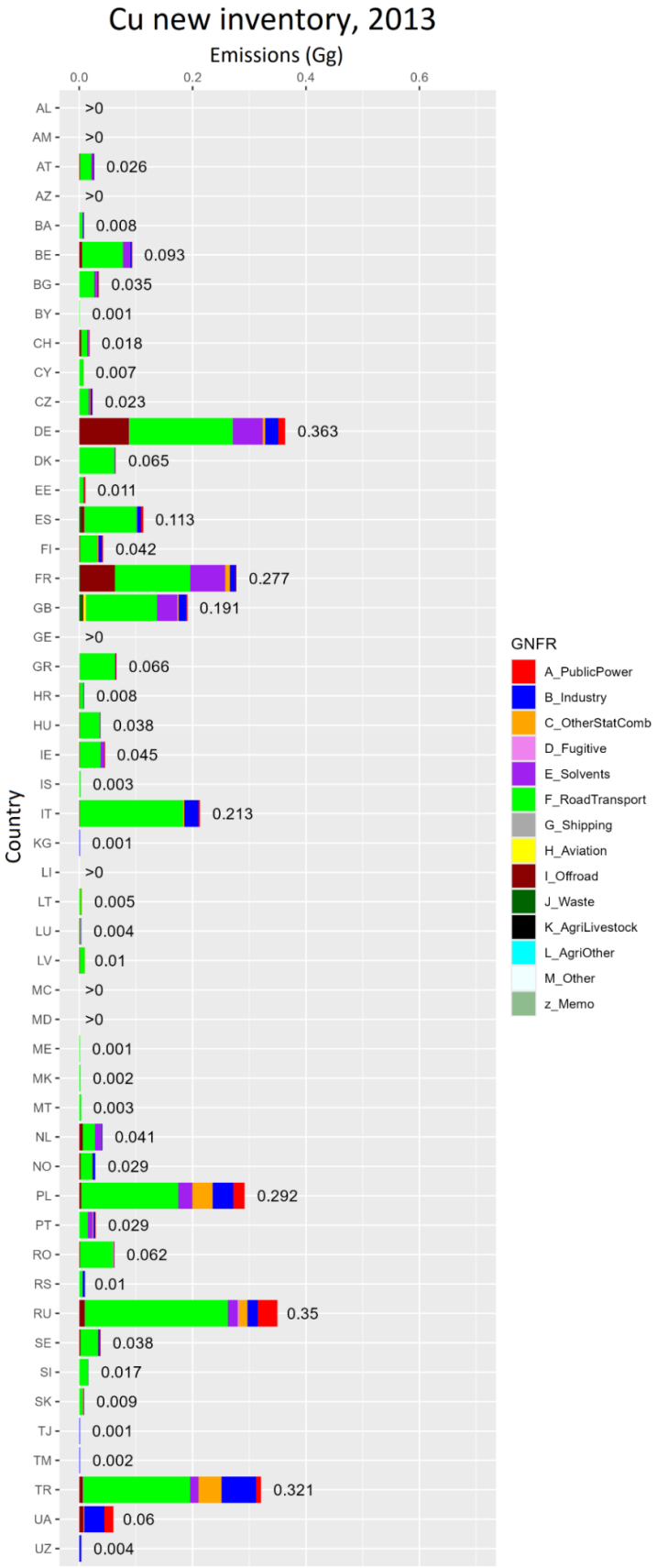


Figure 27: Cu emissions (Gg) for the year 2013, for every country available, calculated with the method developed in this article

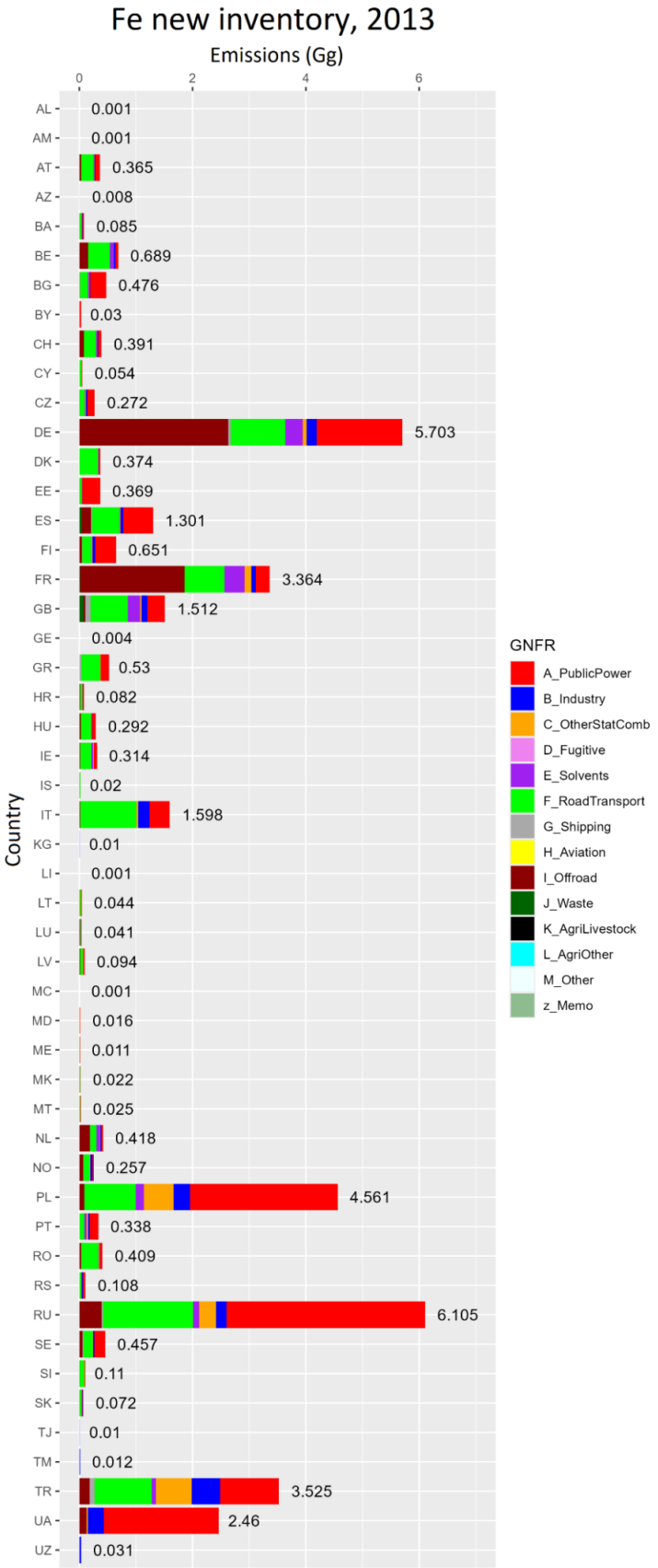


Figure 28: Fe emissions (Gg) for the year 2013, for every country available, calculated with the method developed in this article

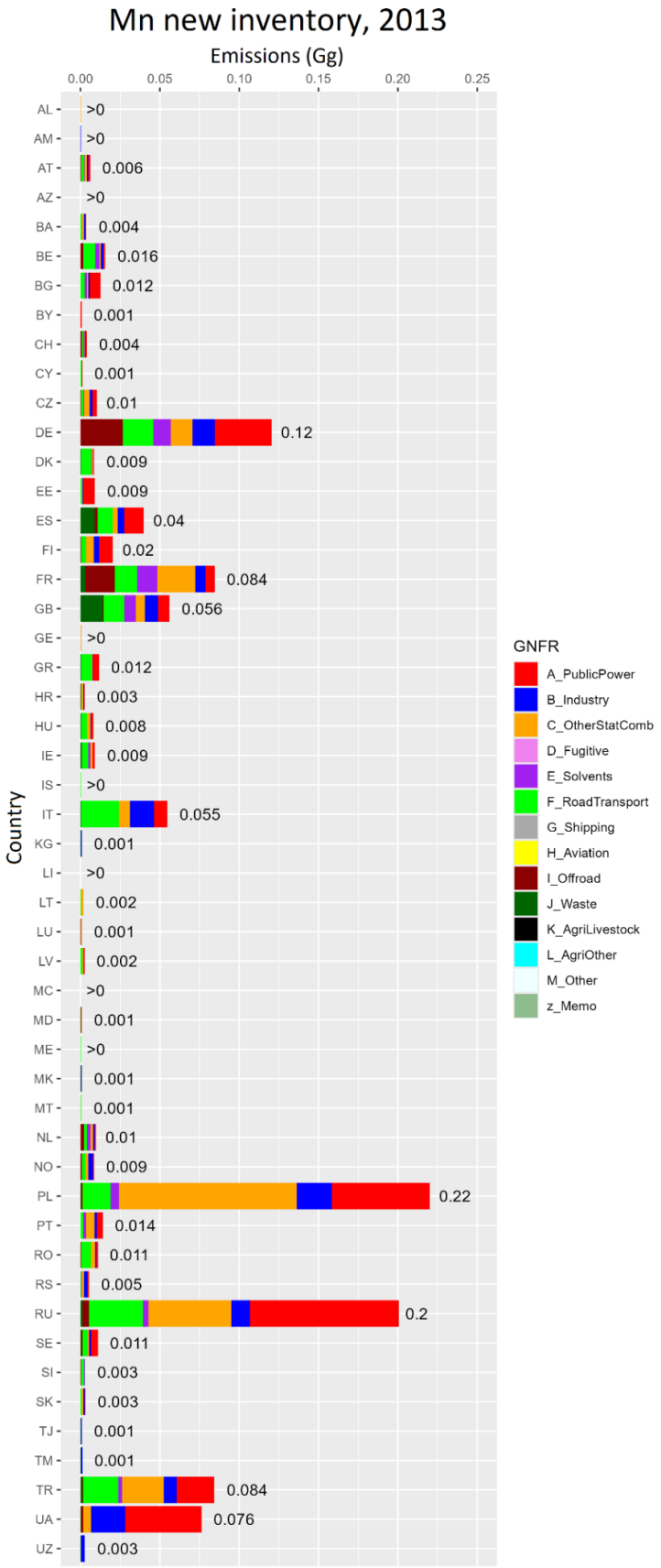


Figure 29: Mn emissions (Gg) for the year 2013, for every country available, calculated with the method developed in this article

Chapitre 4 - Simulation du cuivre, du fer et du manganèse atmosphérique en Europe, et vérification de notre inventaire

Une fois les inventaires de Cu, Fe et Mn développés, nous sommes en position de pouvoir réaliser une simulation, à l'échelle européenne, des concentrations de métaux. Ces travaux font l'objet d'un article en cours de publication dans le journal Atmospheric Environment.Pour cette simulation, nous avons utilisé le modèle de chimie-transport régional WRF-CHIMERE pour simuler les concentrations de PM_{10} avec l'ensemble des composantes habituelles simulées par le modèle (aérosol organique, nitrate, sulfate, ammonium, poussières désertiques, sels de mer). Dans cette simulation, nous avons donc pu ajouter les 3 métaux dont nous avons développé les inventaires d'émissions. Les métaux y sont considérés comme inertes du point de vue chimique, mais les autres processus affectant les aérosols sont pris en compte (dépôt sec et humide, transport…). Les émissions des métaux ont été affectées à la fraction grossière des particules (médiane du mode d'émission à 4 µm). Par ailleurs, nous avons appliqué une méthode de marquage des sources (« tagging ») qui permet de garder l'information sur la source d'émission de chaque métal. Nous avons également estimé la contribution liée à l'érosion des sols arides (principalement d'origine africaine) et de la poussière urbaine (provenant principalement des routes et des chantiers de construction). Deux années de simulation ont été réalisées (2013-2014).

À des fins de validation, nous avons comparé les résultats de la simulation avec une vaste base de données de mesures recueillies sur plusieurs sites en Europe de l'Ouest. Les biais entre observations et modélisation pour le cuivre sont proches de zéro pour les sites ruraux et urbains, ce qui indique que les émissions figurant dans l'inventaire sont adéquates pour représenter les concentrations atmosphériques de cuivre pour ces environnements. En revanche, les biais sont fortement négatifs pour le fer et le manganèse dans une simulation qui ne prend en compte que les émissions anthropiques et pas les émissions de poussières désertiques ni les poussières urbaines. Les coefficients de corrélation obtenus pour les stations de fond (rurales et urbaines) varient entre 0,4 et 0,6, les sites urbains présentant une corrélation légèrement plus élevée pour le Fe et plus faible pour le Cu et le Mn. L'inclusion des sources de poussière désertique améliore la corrélation pour certaines stations rurales, notamment celles situées en altitude, tandis que l'amélioration est moins prononcée lorsqu'on inclut les poussières urbaines. L'ajout de ces deux nouvelles sources ne permet pas d'expliquer entièrement les biais négatifs pour les concentrations de Fe et de Mn.

Dans l'ensemble, cette étude appelle à poursuivre les travaux afin d'essayer d'élucider les sources manquantes de Fe et Mn, de revoir notre inventaire des émissions précédemment élaboré et d'affiner la part de la remise en suspension des PM dans les concentrations atmosphériques ambiantes des principaux composés métalliques.

Note : la numérotation des équations, des figures et des tableaux a été modifiée pour être cohérente avec les chapitres de ce document. De plus, certains tableaux en doublon avec la section Annexes *de la thèse ont été supprimés de la section* Supplementary material*.*

Modelling of atmospheric copper, iron, and manganese over Europe

N. Dubois [1,3], G. Foret [1], G. Siour [1], G. Uzu [2], F. Amato [4], J-M. André [3], A. Alastuey [4], L. Y. Alleman[5,6], Robin Aujay-Plouzeau[6,7], S. Conil [8], F. Couvidat[6], A. Ito [9], S. Moukhtar [3], C. Pallares[10], X. Querol [4], N. Sirina-Leboine [3], G. Salque-Moreton[11], E. Stratigou[12], M. Vida [13], J-L. Jaffrezo[2], O. Favez [6,7], M. Beekmann [13]

[1] Univ Paris Est Créteil and Université Paris Cité, CNRS, LISA, F-94010 Créteil, France
[2] Univ. Grenoble Alpes, IRD, CNRS, INRAE, Grenoble INP, IGE, 38000 Grenoble, France
[3] Citepa, F-75010 Paris, France
[4] Institute of Environmental Assessment and Water Research (IDAEA-CSIC), 08034 Barcelona, Spain
[5] IMT Nord Europe, Institut Mines-Télécom, Université de Lille, Centre for Energy and Environnement, F-59000 Lille, France.
[6] Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'air, LCSQA, F-60550 Verneuil-en-Halatte, France
[7] Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques, INERIS, F-60550 Verneuil-en-Halatte, France
[8] ANDRA DISTEC/EES Observatoire Pérenne de l'Environnement, F–55290, Bure, France
[9] Yokohama Institute for Earth Sciences, JAMSTEC, Yokohama, Kanagawa 236-0001, Japan
[10] Atmo Grand-Est, 5 rue de Madrid, 67300 Schiltigheim, France
[11] Atmo Auvergne Rhône-Alpes, 3 Allée des Sorbiers, 69500 Bron, France
[12] Atmo Hauts de France, Bat. Colbert, 59800 Lille, France
[13] Université Paris Cité and Univ Paris Est Creteil, CNRS, LISA, F-75013 Paris, France

Abstract

Although the adverse health effects of particulate matter (PM) are often considered in terms of mass and particle size, a growing number of studies now focus on new health metrics such as the oxidative potential (OP) of PM, highlighting the role of certain metals, among them copper (Cu), iron (Fe), and manganese (Mn) for their capacity to impact OP levels in ambient air. In this study, we built on a previously-developed European anthropogenic emission inventory for Cu, Fe and Mn to simulate PM_{10} concentrations of these metals within PM_{10} during a two-year period with the WRF-CHIMERE chemistry transport model, applying a source-tagging method. We also estimated the contribution of erosion dust (mostly of African origin) and urban dust (mostly road and construction dust) as significant sources for each of these metals.

For validation purpose, we compared the simulation results with a large database of measurements collected from various sources and locations. The medians of the fractional mean biases for Cu are close to zero for both rural and urban background sites, indicating that the emission in the inventory adequately represent atmospheric Cu concentrations. However, the biases are highly negative for Fe and Mn in a simulation when only considering anthropogenic emissions. The correlation coefficients obtained for (rural and urban) background stations range from 0.4 to 0.6, with urban sites showing slightly higher correlations for Fe but slightly lower ones for Cu and Mn. The inclusion of desert dust sources improves the correlation for some rural stations, while including local urban dust has a less pronounced effect. However, neither source fully explains the significant biases for

Fe and Mn concentrations. Overall, this study calls for further works to try and elucidate the missing sources of Fe and Mn, revisit our previously developed emission inventory, and refine the share of PM resuspension to ambient air concentrations of key metallic compounds.

1. Introduction

Over the last few decades, a considerable amount of evidence has been accumulated to demonstrate the toxicity of atmospheric particulate matter (PM) (WHO 2021). However, air quality standards and guidelines implicitly consider the adverse health effect of PM as a function of mass and size only. Only Pb and some carcinogenic components of PM, such as As, Cd, Ni and BaP, are included in the European Ambient Air Quality Directive (EU) 2024/2881 with limit values. In recent years, a growing number of studies have focused on the oxidative potential (OP) of PM, a measure of the capacity of an aerosol, once placed in a solution similar to a lung fluid, to oxidize other (bio)molecules and generate reactive oxygen species (ROS), such as the radical species $OH^{\cdot}$, $O_2^{-\cdot}$, and H_2O_2. Among the PM chemical species, some transition metals such as Cu, Fe and Mn are particularly correlated with OP (Calas et al., 2018; Gao et al., 2020; Ghanem et al., 2024; Shahpoury et al., 2021; Shiraiwa et al., 2017), due to their redox properties. OP is associated with inflammatory processes (Das et al., 2021; Leni et al., 2020; Marsal et al., 2025). The contribution of Cu, Fe and Mn to inflammatory processes in the human body has also been studied through a pulmonary chemistry model developed over several years (Fang et al., 2019; Lakey et al., 2016; Lelieveld et al., 2021; Wei et al., 2022). This significant contribution from transition metals is indirectly taken into account in OP modelling studies: Daellenbach et al. (2020) and Vida et al. (2025) attributed significant intrinsic OP to specific emission sources, notably road transport associated with Cu, Fe, and Mn, in line with OP source apportionment studies (Grange et al., 2022; Weber et al., 2021).

The simulation of the ambient concentrations of these three metals (Cu, Fe, Mn) and in particular their anthropogenic emissions is not very common in the literature. Most studies are carried out using global models but focusing on specific regions, such as Xu et al. (2019), who simulated the ambient concentrations of specific metals in North America, and Kajino et al. (2020), conducted a similar analysis for transition metals and their emissions in East Asia. There are also studies on a global scale, such as those by Ito and Miyakawa (2023) and Wang et al. (2015), who evaluated the fluxes of metals available for oceanic fertilisation. On a European scale, Hulskotte et al. (2014) evaluated the balance of Cu in the atmosphere, and more recently, Upadhyay et al. (2025) analysed in detail Cu emissions (and associated atmospheric concentrations) from road traffic associated with brake abrasion. Finally, Dore et al. (2014) evaluated the ambient concentrations of certain metals, including Cu, in the United Kingdom. From this literature survey, there are only a few studies modelling Cu at a European regional scale (Upadhyay et al., 2025; Dore et al., 2014; Hulskotte et al., 2007), and no such simulations for Fe or Mn.

In a previous study, we developed a European atmospheric emission inventory for the three metals: Cu, Fe and Mn (Dubois et al., 2025). This work, in conjunction with other available sources, provides an initial estimate of the anthropogenic sources of these metals.

For Cu, the vast majority of emissions are attributable to road traffic, particularly brake pad abrasion (Upadhyay et al., 2025; Neukirchen et al., 2025; Dubois et al., 2025). It should be noted that there is another significant contribution from road traffic in the form of emissions associated with the

combustion of engine lubricants (Charron et al., 2019; Coufalik et al., 2019; Dubois et al., 2025). The abrasion of train catenary wires is also a potentially significant source of Cu, although this has not yet been well documented (Bukowiecki et al, 2006; Burkhardt et al, 2008; Dubois et al, 2025). Finally, combustion processes for energy production and the industrial sector constitute a more modest source (Dubois et al., 2025).

For Fe, we have less information regarding the balance of emission sources in Europe. However, we know that Fe emissions are largely attributable to emissions linked to brake abrasion, particularly from car brake discs (Neukirchen et al., 2025; Charron et al., 2019). The work of Dubois et al. (2025) on the creation of a European emissions inventory seems to indicate that, depending on the country, motor vehicle traffic does not systematically dominate Fe emissions in the PM_{10} fraction. Combustion linked to energy production (coal combustion, for example) and the industrial sector can be a significant source in countries such as Germany and Poland (Dubois et al., 2025 and associated references). Finally, as in the case of Cu, rail traffic can be a significant source due to wheel and rail abrasion, but there are still considerable uncertainties about the actual quantities emitted (Burkhardt et al., 2008; Dubois et al., 2025). Finally, for Mn, brake disc abrasion (Neukirchen et al., 2025) and engine lubricant combustion (Dubois et al, 2025) remain substantial sources, but it is mainly combustion for energy production (domestic and local) and industry that seems to dominate (Dubois et al., 2025). For these three metals, but especially Fe and Mn, industrial sources can be locally significant and are highly diversified depending on the industry (Alleman et al., 2010; Sylvestre et al., 2017).

Urban dust, mostly resuspended road dust and, to a lesser extent, construction dust, contains concentrations of these metals that are often not directly considered in emission inventories. Consequently, within these resuspended particles, the presence of brake abrasion particles is predominant, which are characterised by elevated metals concentrations, particularly Cu, Fe and Mn (Amato et al., 2014; Charron et al, 2019).

Numerous studies have already shown that dust emitted from the Sahara Desert, in particular, contains significant amounts of Fe and Mn but generally much less Cu (Trapp et al., 2008; Desboeufs et al., 2014). For example, Moreno et al. (2009) showed that, in the Saharan region, Fe could account for up to 5% of PM_{10}, Mn up to 0.1% and Cu only 5.10^{-3}%. It should be noted that these Saharan episodes are intense but infrequent, and are most likely to affect southern Europe and, more occasionally, more distant areas during episodes of long-distance transport. Thus, Querol et al. (2009) reported average contents of Fe in PM_{10} and $PM_{2.5}$ during desert dust days, and also for non-dust days for an urban background site in Barcelona and two surrounding regional background sites. Their results also indicate a low contribution of Cu from soil derived African dust (called afterwards soil derived dust, as it also can be emitted in semi-arid and arid regions outside of Africa) compared to urban dust (brake dust, road dust and construction dust), while the contribution of soil derived dust to bulk ambient Mn and Fe is very relevant at the regional background sites, but less in the urban environment.

The contribution of soil derived dust and urban dust to PM_{10} therefore represent additional potential sources of metals to be considered alongside the anthropogenic sources already included in current emission inventories. The influence of these two sources depends on many meteorological parameters, and on the urban dust emission fluxes. Rather than in the form of

annual static inventories, they are generally taken into account dynamically in chemistry transport models (CTMs), as is the case for the French regional CTM CHIMERE.

In the present work, the strengths and weaknesses of our previously developed anthropogenic emission inventory (Dubois et al., 2025) are assessed by using it with the CHIMERE regional CTM to carry out a simulation of Cu, Fe, and Mn in the atmosphere over Europe for the years 2013 and 2014. The simulation results are evaluated using a large dataset of transition metal concentrations measured in ambient air. Concentrations were also source-tagged with respect to emission sectors, to analyze the spatial distribution of their respective sources. Transition metal contributions from soil derived dust and from urban dust were eventually analysed to understand their importance with respect to overall anthropogenic emissions.

2. Methodology

2.1. Observations available

In order to evaluate the simulation against field observations, a measurement database already compiled by Dubois et al. (2025) was used. It consists of Cu, Fe and Mn measurements collected from open databases, as well as data supplied by several research groups. The measurement techniques used are rather consistent: all measurements were taken from PM_{10} samples on filters, and speciation were performed using ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) in most cases, and otherwise by ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy. Several different sources of data have been used:

- The open database from the UK Heavy Metals Monitoring Network (https://uk-air.defra.gov.uk/networks/network-info?view=metals, last consulted 09/2024), which includes several tenths of monitoring stations that measure metal concentrations, including Cu, Fe and Mn, across the UK. This network produces an annual report describing the measurement methods and trends in metal concentration (Williams et al., 2024).
- The other open database used is the EMEP heavy metal database, displayed on the EBAS website (https://ebas.nilu.no/data-access, last consulted 09/2024). This database contains measurements from stations in rural areas across Europe. These data are presented in annual reports (https://projects.nilu.no/ccc/reports.html, last consulted 09/2024) and information regarding the measurement methods is provided by Aas et al. (2023).
- Data from the CARA program has been used, in which various French regional air quality monitoring networks (AQMN) participate, and which notably brings together measurements of Cu, Fe and Mn from different French stations. This program, as well as information about measurement methods, is described in details in Favez et al. (2021).
- Measurements obtained at the Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE) (Borlaza et al., 2022), and in other non-CARA programs with various air quality monitoring networks, all analysed at IGE, have also been added to this database.
- Data relative to Spanish measurement sites obtained from the Instituto de Diagnóstico Ambiental y Estudios del Agua (IDAEA-CSIC).

The years 2013 and 2014 are chosen for our simulation, based on the size of the measurement datasets available, including mostly year-round sampling campaigns. The location of each station is

given in Figure 30. Thirty-nine stations are located in the UK, 13 in France and 6 in Germany. The remaining stations are spread across Spain, Slovakia (3 each), Belgium, Norway, Slovenia and Poland (1 each). Among these, 32 sites are classified as rural background, 20 as sub-urban background, 7 as urban traffic, and 9 as urban or sub-urban industrial. This dataset contains a total of 6537 Cu concentration measurements, 4694 for Fe and 5695 for Mn, which can be either daily or weekly average measurements. A brief presentation of the stations, including the number of data available for the period 2013-2014 as well as the measurement methods, is provided in Table 31.

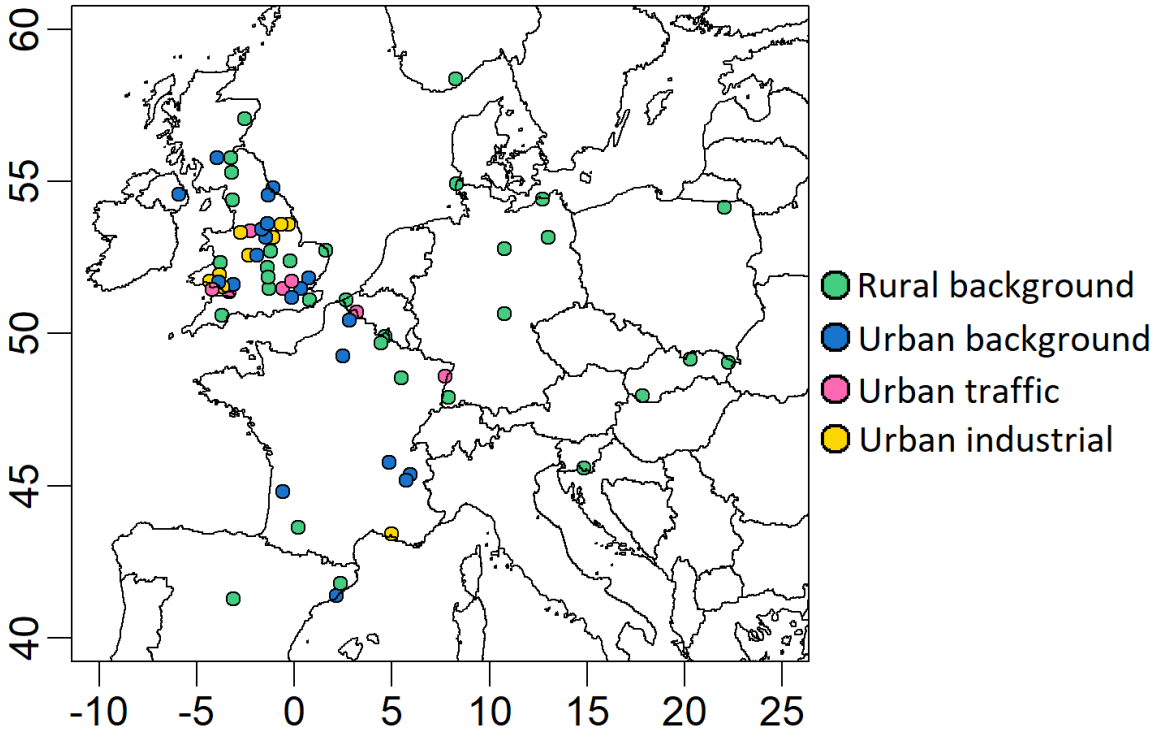


Figure 30: The positions of the 68 stations of the measurement database. The 32 rural background stations are displayed in green, the 20 urban background (including 2 suburban background) stations are displayed in blue, the 7 urban traffic stations are displayed in pink, the 9 urban industrial (including one suburban industrial) stations are displayed in yellow.

2.2. Atmospheric modelling with CHIMERE

2.2.1. Description of CHIMERE, and modifications to include transition metals

CHIMERE is a state-of-the-art Eulerian-type chemistry transport model that has been under development for over 25 years. It is available as an open-source code with freely accessible documentation containing more detailed information (https://www.lmd.polytechnique.fr/chimere). It is suitable for multi-scale modelling, from urban to hemispherical, and has been used in a large number of scientific studies, as well as for the French air quality forecasting platform Prév'air (Rouil et al., 2009). Its different versions are described in several papers (Mailler et al., 2017; Menut et al., 2013, 2021, 2024). Here, we used version 2020r3 of CHIMERE.

The spatial emission inventories used as input of CHIMERE simulations require a pre-processing step. This task is performed by emiSURF 2020r3, a CHIMERE preprocessor described in Mailler et al. (2017). This version of CHIMERE uses the older SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution)

nomenclature, while the EMEP (Mareckova et al., 2018) and our inventory use the more recent GNFR (Gridded Nomenclature For Reporting) nomenclature. Thus, emiSURF converts the inventory from the GNFR nomenclature to the level 1 SNAP nomenclature by applying a conversion matrix. This matrix is calculated with the EMEP declarations at the NFR (Nomenclature for Reporting) level, a nomenclature more precise than GNFR, and a table to translate it into the sub-sub-SNAP nomenclature (Tableau 34). The conversion matrix is specific for each pollutant and for each country. The emissions are then projected from the inventory grid (with a resolution of 0.1°x0.1° for EMEP emissions) to the CHIMERE grid. If necessary, proxies can be used to make this projection, such as especially land use. Finally, the emissions are projected onto monthly, weekly and hourly profiles (Ebel et al., 1997) with a specific treatment for hourly traffic profiles (Menut et al., 2012). Since we made the hypothesis that Cu, Fe and Mn particles are emitted in the coarse fraction (between 2.5 and 10 µm) of atmospheric aerosols (Fang et al., 2017), we applied the same treatment to these three metals as that applied to the coarse fraction (Mailler et al., 2017). After processing, hourly emissions on a chosen grid are available for our simulation. This choice of size distribution at emission is dictated by the fact that emissions are primarily dominated by abrasion processes that produce particles mainly in this coarse mode (Thorpe and Harrison, 2008, Upadhyay et al, 2025, Fussel et al, 2022, Neukirchen et al, 2025).

We also applied a source tagging method. Each metal emitted from a particular SNAP is considered as a unique species. This gives concentrations of each metal by sector of activity. However, since the emissions from the non-energy combustion of engine oils (in the SNAP 6) needed to be added to road-traffic related emissions (SNAP 7) for the spatialization step, these two sources cannot be separated in the tagging.

Particulate matter emissions are split into several categories: organic matter (OM designated by OCAR within the code), black carbon (BCAR) and inorganic anthropogenic aerosols (PPM). For the present simulation, in order to include transition metals, the PPM category is split into four sub-categories: Cu-PPM, Fe-PPM, Mn-PPM and Corrected-PPM, for the last one by subtracting the emissions of each metal from the PPM emissions. This ensures conservation of the total mass of PM emitted into the simulated atmosphere. The physicochemical characteristics of metals (except for their density) are taken as identical to those of Corrected-PPM and thus to the initial PPM in the CHIMERE standard simulation. Indeed, transition metals such as Cu, Fe and Mn are present in the atmosphere as non-volatile oxides or salts (Deguillaume et al., 2005) and are entirely present in the aerosol phase.

2.2.2. Simulation setup

For our simulation, we used a western and central European domain with a 9km x 9km spatial resolution, similarly to Vida et al. (2025), and with 15 vertical layers, from 998 to 300 hPa. Meteorological data are provided by the WRF model (Powers et al., 2017). We used CAMS data for boundary conditions (Marécal et al., 2015) of our simulation domain, which do not include Cu, Fe, and Mn concentrations. To represent the PM size distribution, we used 10 size bins, with bounds at 0.01 µm, 0.02 µm, 0.05 µm, 0.11 µm, 0.23 µm, 0.52 µm, 1.14 µm, 2.50 µm, 5.00 µm, 10.0 µm and 40.0 µm.

To represent the resuspension of particles at road level by road traffic and implicitly from construction, we use a parameterization applied to urbanized surfaces that depends on friction velocity (Loosmore, 2003). Hereafter, we use the term urban dust (UDPM) to designate this fraction of PM. In addition, mineral dust emissions associated with wind erosion are also taken into account in a model species called DUST (and that we name here as soil derived dust, as said above)). This includes mineral dust emitted by deserts (mostly from Sahara in our case), but also the local erodible fraction (such as that corresponding to agricultural soils, for example). Large-scale soil derived dust transport is prescribed using CAMS boundary conditions. Within our domain, we used the threshold value scheme proposed by Shao and Lu (2000), the dust production scheme by Alfaro and Gomes (2001) with the Menut et al. (2005) optimization, and the soil moisture effect scheme by Fécan et al. (1998). Subsequently, we will discuss soil derived dust, as it dominates the concentrations of mineral dust from soil erosion taken into account in the model. Whether for soil derived dust or urban dust, we do not have any a priori chemical speciation and therefore no associated values for the quantities of Cu, Fe and Mn. Thus, we calculated the concentrations of metals for these two sources in a post-processing step (see section 2.3 below). The simulation was carried out over the years 2013 and 2014. Two weeks of spin-up were simulated, to remove the effects of the initial conditions. Model output is given with 1-hour temporal resolution.

2.3. Metals from dynamic sources: soil derived dust and urban dust PM

We describe here the method used to prescribe the quantities of metals associated with wind erosion (soil derived dust) and urban dust (particle resuspension processes at road level). With regard to urban dust, it should be noted that by using the parameterisation of Loosmore et al (2003), we implicitly include some of the dust generated by construction sites. Furthermore, the EMEP inventory includes a sector dedicated to emissions related to construction and demolition, which is taken into account for PM_{10} but is not currently used directly in our metal inventories.

For transported dust, we used African mineral dust speciation data from PMF speciation at Lampedusa site (Calzolai et al., 2015) and from measurements taken over the Sahara (Moreno et al., 2006). These data are presented in Table 29. For each metal, we estimated the amount in the dust using the median value from the dust speciation table.

For urban dust (UDPM) the amount of metal in resuspended PM is calculated in two ways. The first method takes into account the simulated PM_{10} speciation: for each time and each cell of the simulation in the output, we calculate the metal/PM_{10} ratio in the surface layer grid and apply it to the UDPM. The second method involves directly applying the speciation data of resuspended particles from roads in an urban environment from Amato et al. (2016), calculated from road dust sampling, to the UDPM : 1.50 10^{-3} g/g for Cu, 2.94 10^{-2} for Fe and 5.00 10^{-4} for Mn.

Source	Cu/PM_{10}	Fe/PM_{10}	Mn/PM_{10}
Calzolai et al., 2015	$3.1\ 10^{-4}$	$5.2\ 10^{-2}$	$9.1\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (HM1)	$4.4\ 10^{-5}$	$4.2\ 10^{-2}$	$8.5\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (HM2)	$3.7\ 10^{-5}$	$3.6\ 10^{-2}$	$7.0\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (CB1)	$1.9\ 10^{-5}$	$4.7\ 10^{-2}$	$3.1\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (CB2)	$3.3\ 10^{-5}$	$3.3\ 10^{-2}$	$4.6\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (MON)	$2.2\ 10^{-5}$	$3.1\ 10^{-2}$	$3.1\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (HAR)	$2.6\ 10^{-5}$	$4.0\ 10^{-2}$	$5.4\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (WS1)	$1.4\ 10^{-5}$	$3.1\ 10^{-2}$	$4.6\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (WS2)	$1.1\ 10^{-5}$	$2.0\ 10^{-2}$	$8.5\ 10^{-4}$
Moreno et al., 2009 (WS3)	$1.0\ 10^{-5}$	$3.0\ 10^{-2}$	$4.6\ 10^{-4}$
Median	$2.4\ 10^{-5}$	$3.5\ 10^{-2}$	$5.0\ 10^{-4}$

Table 29: Dust speciation data used to calculate Cu, Fe and Mn from soil derived dust. HM1, HM2, CB1, CB2, MON, HAR, WS1, WS2 and WS3 refer to different measurement's periods in Moreno et al. (2009).

3. Results and discussion

3.1. European Simulated and observed concentrations of Cu, Fe, Mn

In this section, we analyse the results of simulations performed with the anthropogenic emissions inventory recently developed by Dubois et al. (2025). Additional dynamic sources as described in section 2.3 will be considered in section 3.3. The modelled annual mean concentrations of atmospheric Cu, Fe, Mn and PM_{10} are shown on Figure 31. The highest concentrations of Cu and Fe are simulated in northern Belgium, the Rhine valley, the Po valley, and megacities (London and Paris areas), urban centers and densely populated areas. The average annual concentrations in the PM_{10} fraction reach more than 20 ng m^{-3} for Cu and around 200 ng m^{-3} for Fe. Emissions associated with highways and main roads are also visible as for example over the densely populated Rhine and Rhône valleys. This is consistent with the fact that Cu and Fe emissions are significantly emitted by road transport, representing 70 % and 31 %, respectively, of total emissions of both metals in France in 2013. A similar spatial distribution is observed for Mn, but with additional significant concentrations above 5 ng m^{-3} over large areas in Poland. Average annual concentrations in urban centres can also reach 5 ng m^{-3} for Mn. For all three metals, concentrations are close to zero over the Atlantic Ocean and neighbouring seas.

It should be noted that PM_{10} simulations show more homogeneous concentrations across Europe than the metallic species investigated here. As demonstrated in previous studies (e.g. Vida et al., 2025), maximum PM_{10} concentrations reach 50 µg m^{-3} in the Po Valley and 40 µg m^{-3} in northern Belgium, the Rhine valley and central Poland. High concentrations are also visible in the Maghreb region, likely associated to contributions of soil derived dust. Background concentrations over the sea are around 15 µg m^{-3}.

The tagging method makes it possible to estimate the contribution of the various sectors of activity for each metal. This is illustrated in Figure 36 for Cu, Figure 37 for Fe and Figure 38 for Mn, where each SNAP is represented, as well as contributions from soil derived dust and PM resuspension (UDPM). For anthropogenic Cu, traffic (SNAP 7) is the predominant source, and industrial combustion (SNAP 3) can be an important source in some areas, especially in France, Italy, and Poland. We also see a significant contribution from the railway sector (figure entitled pCu_S08 in Figure 36) to copper concentrations, particularly in UK and Germany (corresponding to SNAP 8,

other than road traffic). For anthropogenic Fe, the main source is road traffic (SNAP 7), and some hot spots of industrial combustion (SNAP 3) can be seen, as well as apparently more diffuse sources for combustion (SNAP 1, energy production related and SNAP 2, non-industrial, including residential heating) in Central Europe and Poland. Here again, railway emissions contribute significantly to Fe concentrations over UK and Germany. For anthropogenic Mn, road traffic (SNAP 7) is the main source in Europe, except in Poland where combustion for heating (SNAP 2) is the most important source due to the use of coal. As for Fe, hot spots of industrial combustion are visible (SNAP 3) as well as more diffuse combustion sources in energy production (SNAP 1). Mn from waste incineration (SNAP 9) is also evident in England and southern Spain.

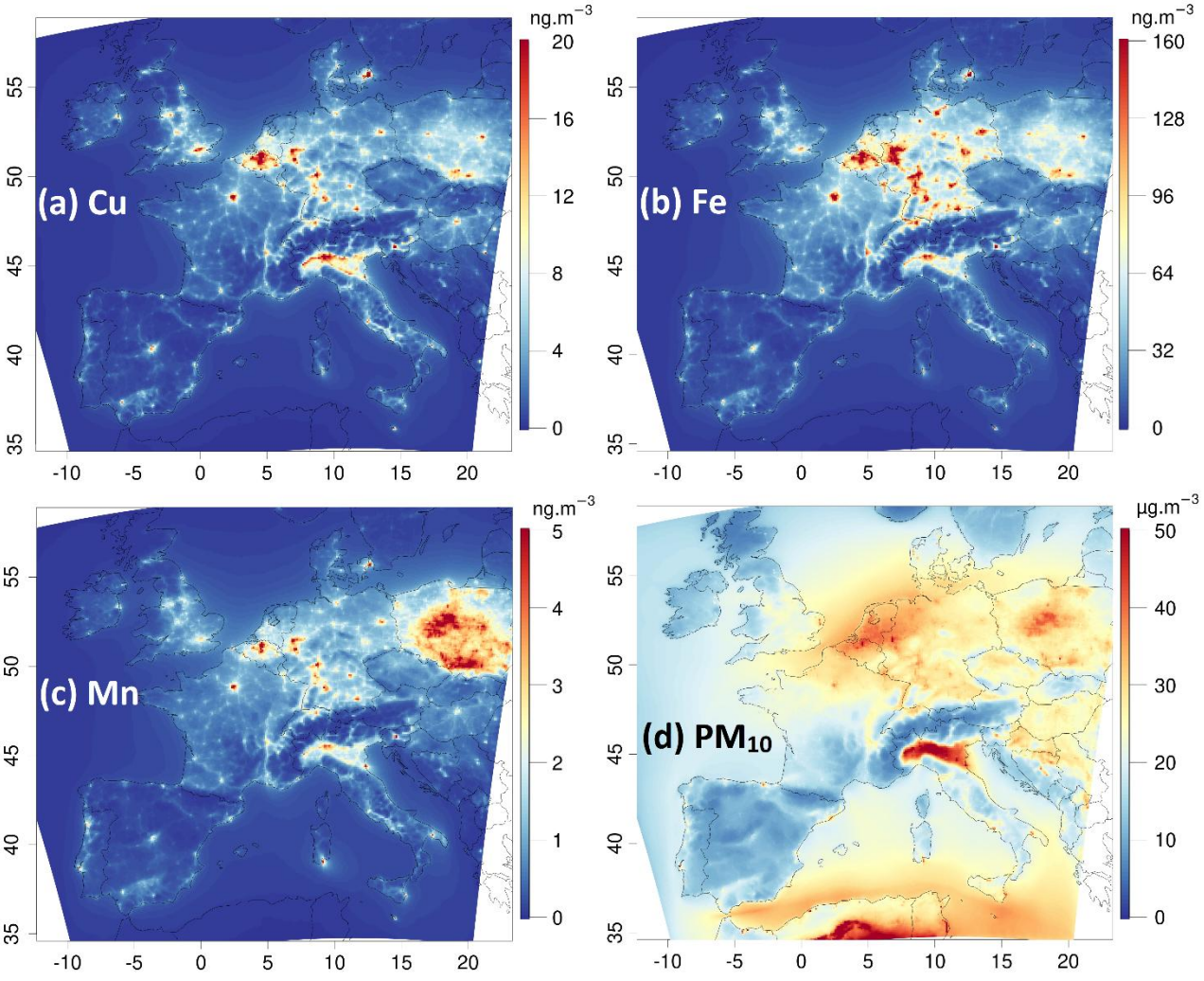


Figure 31: Annual mean simulated metal concentrations, average values over the period 2013-2014, for (a) Cu, (b) Fe, (c) Mn and (d) PM_{10}. PM_{10} simulation include soil derived dust and UDPM, while metal concentrations are simulated only with anthropogenic emissions for the Dubois et al. (2025) inventory.

The simulated and observed mean metal concentrations in PM_{10} for each sampling site are shown in the form of box plots in Figure 32. The results are presented by station type, in order to highlight the magnitude of these pollutants concentrations in different environments. For the stations in our database, the observed median Cu concentration in PM_{10} is 2.2 ng m^{-3} for rural background, 9.5 ng m^{-3} for urban background, 5.6 ng m^{-3} for industrial and 30.2 ng m^{-3} for traffic sites. For Fe, these concentrations are 79, 343, 452 and 743 ng m^{-3}, respectively. For Mn, these are 2.3, 6.5, 12 and 8.6

ng m^{-3}, respectively, Finally, the corresponding values for PM_{10}, are 12.3, 21.5, 20.9 and 22.4 µg m^{-3} (for the same set of sites).

Higher metal concentrations in urban environments than in rural environments are expected, particularly for those influenced by road emissions. According to the inventories calculated in Dubois et al. (2025), Cu, Fe and Mn have significant sources in road transport. As Cu has the largest share originating from road traffic, there is also the greatest difference between rural and urban background, and between urban background and traffic sites. These differences are much smaller for Mn, for which a significant share stems from biomass burning and industrial sources. Accordingly, for Mn, the largest average concentrations are observed at industrial sites.

As for the simulated values, the median average Cu concentration is 1.9 ng m^{-3} in rural background, 6.0 ng m^{-3} in urban background, 3.9 in industrial and 9.5 ng m^{-3} at traffic sites. For Fe, these concentrations are respectively 31.0, 47.0, 30.0 and 79.0 ng m^{-3}. For Mn, these concentrations are respectively 0.7, 1.3, 1.1 and 2.0 ng m^{-3}. For PM_{10}, these concentrations are respectively 21.7, 21.4, 21.4 and 26.9 µg m^{-3}.

For Cu, our model simulates concentrations in the same order of magnitude as those observed at rural and urban background stations. As expected, given the spatial resolution of simulation at 9 km, the simulation underestimates the observations for industrial and traffic stations. However, for Fe and Mn, the observations are underestimated in all environments, and with the discrepancy being particularly pronounced in urban areas. A better match between simulations and observations is obtained for PM_{10}, except for rural sites, where concentrations are overestimated.

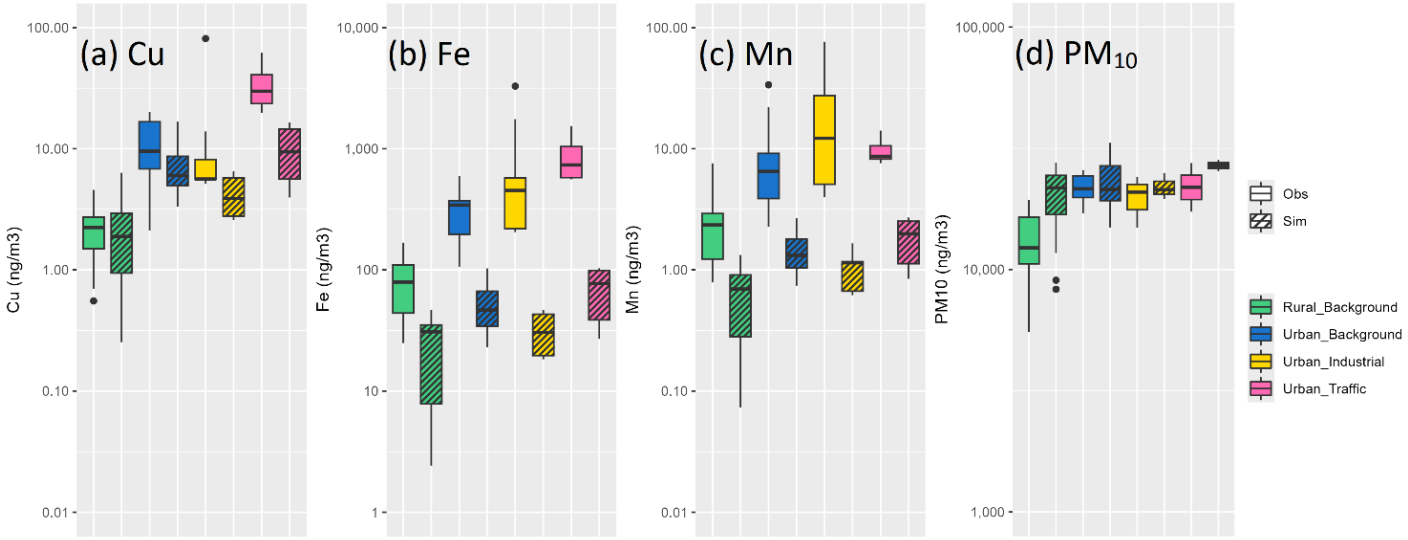


Figure 32 : Boxplot of the means for observed and simulated concentrations, by station type, for (a) the 65 stations with Cu measurements (31 rural background, 19 urban background, 9 urban industrial and 6 urban traffic), (b) the 54 stations with Fe measurements (22 rural background, 17 urban background, 9 urban industrial and 6 urban traffic), (c) the 57 stations with Mn measurements (23 rural background, 19 urban background, 9 urban industrial and 6 urban traffic) and (d) the 32 stations with PM_{10} measurements (20 rural background, 7 urban background, 3 urban industrial and 2 urban traffic) ; the upper whisker extends from the hinge to the largest value no further than 1.5 * inter-quartile range (IQR) from the hinge; the lower whisker extends from the hinge to the smallest value at most 1.5 * IQR of the hinge

We also displayed in Figure 33 and Figure 34 the measured and simulated time series for daily concentrations obtained for six specific stations in our database: OPE, Eskdalemuir, Nogent-sur-Oise, Sheffield Tinsley, Schauinsland and Montseny. These stations were selected because their

statistical indicators are close to the median for all stations; therefore, they can be representative of the strengths and weaknesses of this simulation. The results without soil derived dust and resuspension are displayed in red and are discussed below. In the following we designed these two sources by the term "dynamic sources" since, unlike other sources of emissions, they are not fixed a priori but can vary with meteorological conditions.

The regional rural OPE station in north-eastern France shows good overall agreement for Cu levels, and high negative biases for Fe and Mn. Most Cu peaks are well represented by the model, or occur with a short time shift of a few days. These peaks are likely due to advection from south-western Germany or the Paris region, which both show enhanced Cu concentrations. At Eskdalemuir, in southern Scotland, two of the Cu peaks are well represented, while the others are not; the simulated background level, however matches the observations (MFB~-40%). However, simulated Fe and Mn levels are much lower than the measurements. At Nogent-sur-Oise in the north of the Paris region, and at Sheffield Tinsley in central England, the background levels of Cu are lower than the measurements (MFB~-100%), and some peaks are present albeit with lower intensity. The same observations can be made with regard to Fe and Mn, except at Sheffield Tinsley, where the simulated Mn levels are below few ng m^{-3}, while the measurements are mostly in the range of 10 to 100 ng m^{-3}. The Sheffield Tinsley station is located close to a major highway (200 m eastward), which may explain this particular behaviour. The Schauinsland station (south-western Germany) is an exception, with simulated levels of Cu exceeding measurements (MFB~+85%), while Fe and Mn being only slightly underestimated (MFB~-29% and -12%). This site is located at an altitude of around 1000m asl, above the Rhine valley. The simulated overestimation may be caused by the model coarse resolution that cannot account for the orography in this mountainous area. Most peaks are not represented. On the contrary, at Montseny, another mountainous site (720 masl) in north-eastern Spain near the Mediterranean coast, modelled Cu concentrations are lower than the measurements. Fe and Mn are both highly underestimated (MFB~-150%), and the peaks are not represented (correlation less than 0.1).

For the 3 rural stations (Eskdalemuir, Schauinsland and Montseny), the temporal evolution of Fe and Mn concentrations is very similar. This suggests that the metals originate from similar sources, or at least that they are transported from the source regions in a similar way to these rural sites.

The contributions of each source were also calculated using the tagging method at each station. The contributions are illustrated by Figure 39 and Figure 40. They show that, for all of the 6 stations, SNAP 6 and 7 (solvent use and road traffic) are the main sources of Cu, Fe and Mn. Rural stations OPE, Eskdalemuir and Schauinsland also have a small contribution from SNAP 2 (Non-industrial combustion plants) and 3 (Combustion in manufacturing industry) for Cu, while urban stations Nogent-sur-Oise and Sheffield Tinsley are mainly impacted from SNAP 6 & 7. For Mn, rural stations have an important contribution from SNAP 1 (Combustion in energy sector), 2, 3 and 7. While for Cu these sources can partly explain the peak values, they strongly underestimate peaks for Fe and Mn. The impact of taking into account soil derived dust (particularly associated with long-distance transport) and resuspension will be discussed in section 3.3.

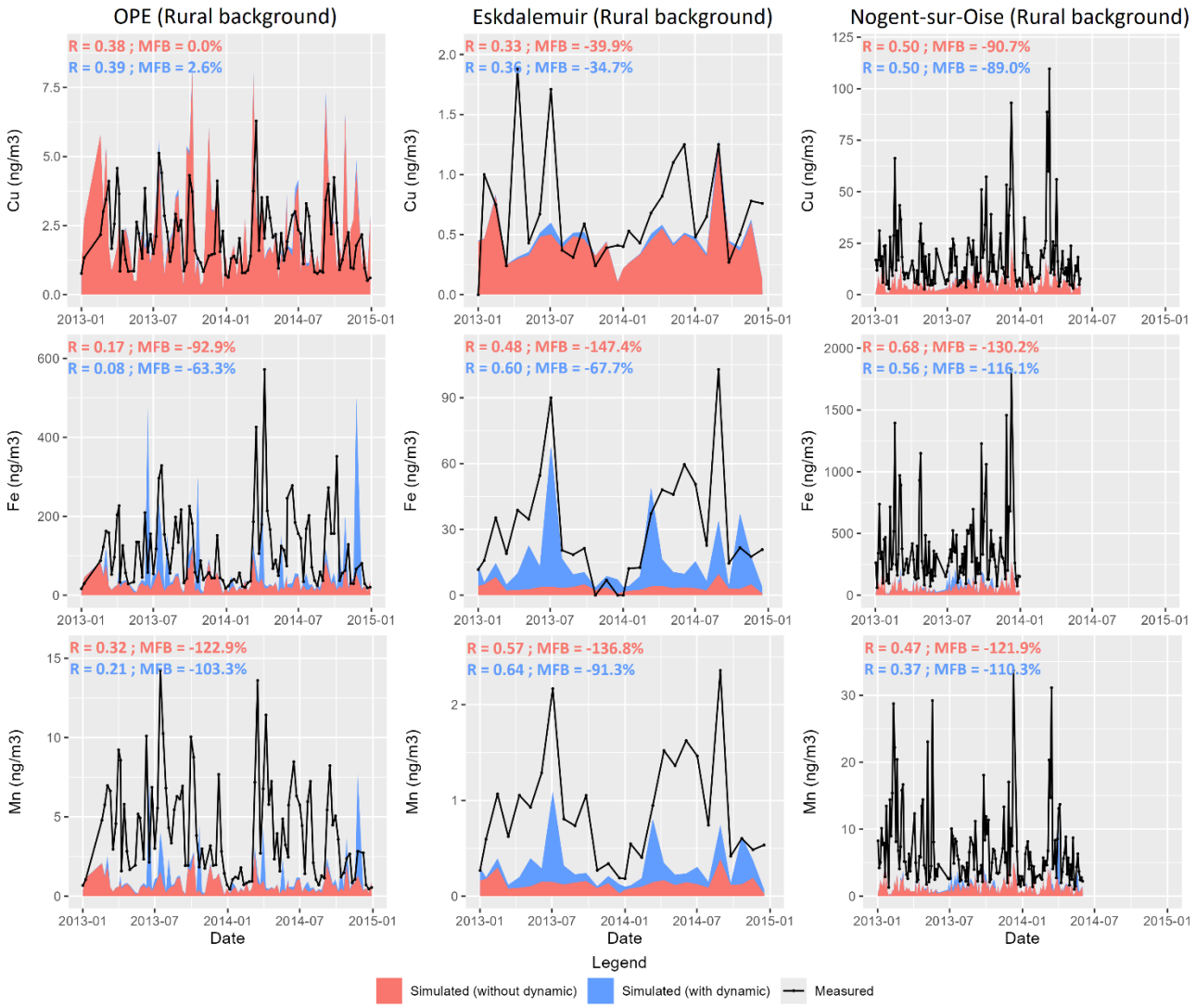


Figure 33 : Measured (black line), simulated without dynamic sources (soil derived dust and UDPM, red area) and simulated with dynamic sources (blue area) concentrations for Cu (first line), Fe (second line) and Mn concentrations (third line), for the stations OPE (left column), Eskdalemuir (middle column) and Nogent-sur-Oise (right column). Correlations (R) and mean fraction bias (MFB) are given for the simulation without the dynamic sources in red, and with the dynamic sources in blue.

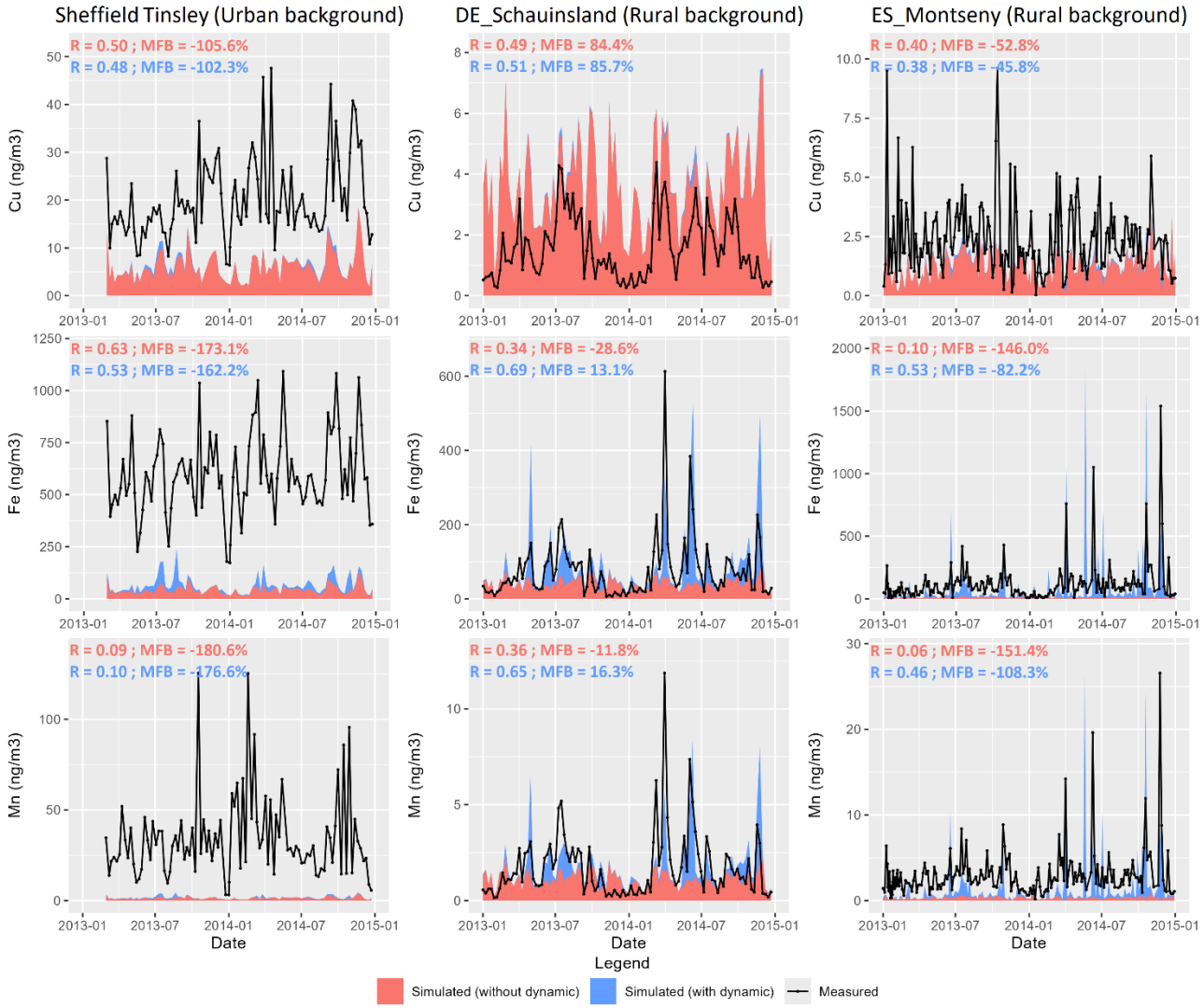


Figure 34: Same as Figure 33, but for the stations Sheffield Tinsley (left column), Schauinsland (middle column) and Montseny (right column).

3.2. Simulation performance assessment

To assess the robustness of our simulation, we calculated two statistical indicators for each station, and plotted them in a boxplot in Figure 35 : the Pearson correlation coefficient (R) and the mean fractional bias (MFB). Detailed results, for each station, are provided in Table 32. R values are similar for all metals, with medians between 0.34 and 0.47 except for industrial sites (medians between 0.10 and 0.44), while they are higher for PM_{10} (0.55 – 0.74). For Cu and Fe, the correlation is better in urban background stations than in rural background stations, with correlation medians of 0.47 and 0.40 for Cu, and 0.57 and 0.49 for Fe, respectively. This is consistent with traffic being an important source of Cu and Fe. For Mn, the simulation is better correlated at rural background stations than at urban ones, with correlation medians of 0.47 and 0.41 respectively. This is also consistent with its emission sources dominated by residential (wood) combustion, which is more predominant in rural areas. For both Fe and Mn, the R values are very low for urban industrial stations (medians at 0.12 and 0.1), while this is not the case for Cu (median at 0.44). This suggests that there are emissions from the industrial sector for Fe and Mn that are not currently accounted for by the inventory. As one of the inventory assumptions was to exclude process-related industrial

411 emissions for Fe and Mn, this result was expected. For PM_{10}, the correlations are only slightly better
412 than those for metals at rural stations, with a median of 0.56, close to 0.40, 0.49 and 0.47 for Cu, Fe
413 and Mn, respectively. By contrast, the PM_{10} correlations are much better at urban stations, with a
414 median of 0.74, much higher than the values of 0.47, 0.57 and 0.41 for Cu, Fe and Mn respectively.
415 PM_{10} correlations are also better for industrial and traffic stations, but there are too few stations to
416 really draw any conclusions on this aspect.

417 MFB values vary greatly between metals. For Cu, they are close to zero in rural areas (-8 %), and
418 slightly negative (-31 %) in urban background stations. They are also strongly negative for traffic
419 stations (-119 %), which is to be expected given the spatial resolution used in our simulation that
420 certainly does not allow the real intensity of the traffic source to be reproduced. Moreover, the MFB
421 values for Fe and Mn are strongly negative for all types of stations, and almost all individual sites.
422 For Fe, the median of the MFB is -105 % for Fe in rural background, and -135 % in urban background,
423 and for Mn the values are -114 % and -111 %, respectively. By comparison, the median MFB for PM_{10}
424 are 36 % for rural background stations and 5 % for urban background stations. Thus, the negative
425 bias in the simulation of the metals is not caused by a general underestimation of PM_{10}.

426 Even if good performance of the simulation for PM_{10} (low bias and good correlations), it suggests
427 that the difficulties in simulating Fe and Mn concentrations may be associated with a poor estimate
428 of the specific emission sources of these species, or even missing sources. This analysis is in line with
429 our hypothesis proposed in Dubois et al. (2025), based solely on Fe/Cu and Mn/Cu ratios, namely
430 that Fe and Mn emissions are underestimated. In the case of Fe, emissions from brake wear are the
431 largest traffic-related source in our inventory and are subject to significant uncertainty. Indeed, the
432 total brake wear PM_{10} emission factors for different vehicle types given in the EMEP/EAA guidebook
433 used for building our inventory (EMEP/EEA, 2023) are subject to an uncertainty range of about ±50
434 % at the 95 % confidence level. In terms of composition, iron makes up for about a third of PM_{10}
435 brake wear emissions, but this factor could be higher or lower by up to a factor of two, always
436 following the guidebook. For Mn, the maximum composition could also be up to 50 % higher. The
437 recent publication of Neukirchen et al. (2025) shows that Fe and even Mn mainly originate from
438 brake discs, which have a much higher Fe and Mn content than brake pads. It is likely that the Fe/Cu
439 and Mn/Cu ratios we use for our brake abrasion emission factors are in fact significantly
440 underestimated. Thus, the contribution from this major source of brake wear could be much larger
441 for both Fe and Mn, than the best estimate assumed in our work, which would greatly reduce the
442 bias encountered with observations. In addition, among known sources of these metals, missing
443 ones could be the "industrial processes", as suggested by the low correlation for industrial stations,
444 but it is not clear how much these emissions would impact other sites than the industrial ones. As
445 mentioned earlier, the current inventory does not represent metal emissions associated with
446 production processes, but only the emissions from industrial combustion. It has been postulated
447 that these sources were very localized to a few French industrialized areas (e.g. metal industry) and
448 then would be of secondary importance at the scale of our study.

449 Other potential candidates for missing sources will be addressed in the next section including
450 mineral dust emissions, mainly from long range transport from deserts but also potentially from
451 European agricultural lands. The latter source has already been modelled in previous studies

(Bessagnet et al., 2008; Liaskoni et al., 2023). Resuspension especially by road traffic in cities will also be considered.

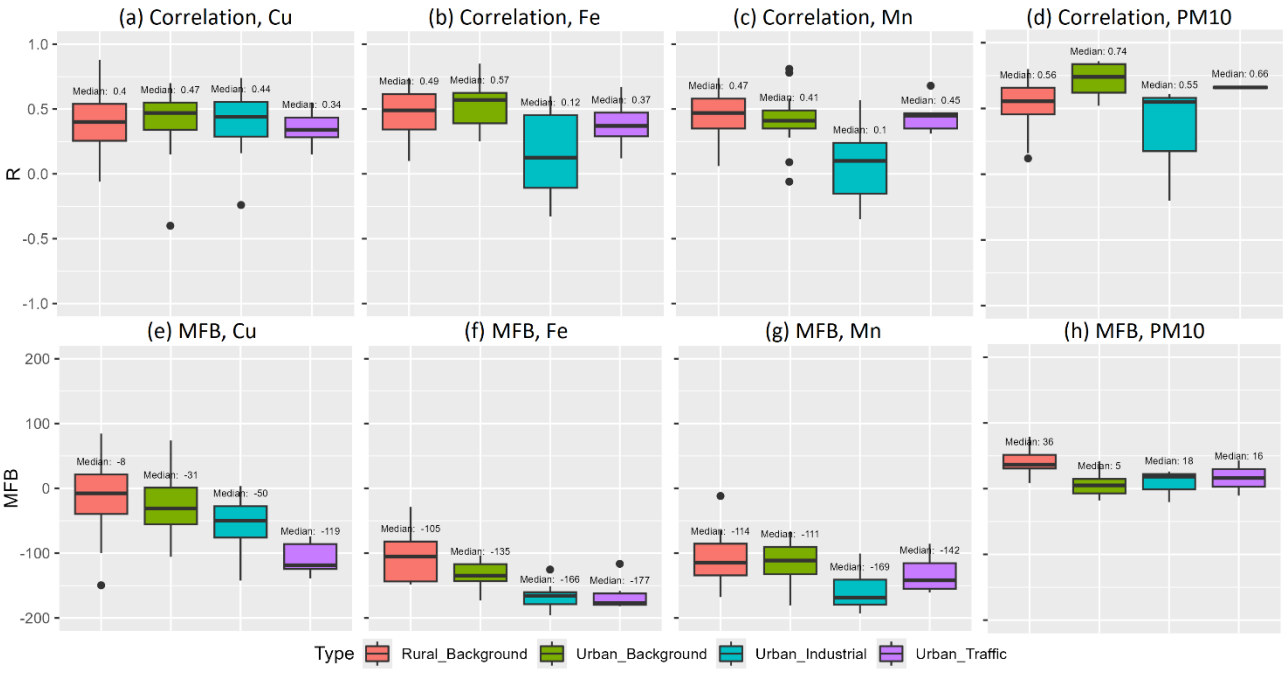


Figure 35 : Statistical results of the simulation: the correlation coefficient for (a) Cu, (b) Fe, (c) Mn and (d) PM_{10}, and the MFB for (e) Cu, (f) Fe, (g) Mn and (h) PM_{10}, for each type of environment. The median of each indicator is displayed.

3.3. Metals from soil derived dust sources and urban particles

The modelled annual mean atmospheric concentrations of soil derived dust and urban dust are illustrated in the supplementary material (Figure 41). For soil derived dust, the simulation shows a north-south gradient, which corresponds well with the influence of soil derived dust. PM_{10} concentrations from this source are higher than 5 µg m^{-3} over the Mediterranean Sea and in southern Italy. These high dust concentrations imply high levels of transition metals such as Fe and Mn, but not Cu, corresponding to their above fixed fractions in soil derived dust (Table 29, Figure 36, Figure 38). In addition, we also note patchy PM_{10} and metal hotspots at specific coastal sites, notably in Denmark, France and the United Kingdom, associated with high levels of dust concentrations supposedly associated with local erosion. Without measurements at these specific locations, we cannot evaluate whether these very local maxima are realistic. For UDPM, the highest PM_{10} concentrations are found in heavily urbanized areas, such as the Ruhr valley, London or Hamburg. In these areas, UDPM can be as high as 500 ng m^{-3}.

We also calculated correlation factors for PM_{10} minus soil derived dust, and for PM_{10} minus soil derived dust and UDPM, to test if accounting for these dynamic sources improves the PM_{10} simulation. For rural stations, adding dust improves the median of the correlation from 0.51 to 0.56, whereas adding UDPM has no effect on the correlation. Conversely, for urban stations, adding dust doesn't change the median of the correlation of 0.75, and adding UDPM decreases the correlation median to 0.74. This shows that, for most stations of our database, adding soil derived dust slightly improves the results for rural stations, and does not affect urban stations for PM_{10}. However, UDPM in the simulation may underestimate the amount of real road, construction and resuspended soil dust PM, especially in the presence of traffic, as discussed later.

We then wondered how taking these dynamic emission processes (e.g. soil derived dust and urban dust) into account impacted the model's performance indicators for simulating Cu, Fe and Mn. Table 30 shows the correlations between the simulated and observed concentrations when soil derived dust alone is taken into account, and then when soil derived dust and resuspension are considered; with 2 different speciation choices for these resuspended particles. Table 30 shows that adding or removing dynamic sources has a negligible effect on the correlations for simulated Cu, except for a small effect on the correlations with the addition of $UDPM_{M2}$ for industrial stations. For Fe and Mn, adding soil derived dust PM improves the median correlations (Table 30), especially for rural stations, by +0.11 for Fe and by +0.10 for Mn. This improvement is mainly attributable to the addition of the soil derived dust, while the improvement associated with the addition of urban dust is more modest, and is better for $UDPM_{M2}$, i.e when using the speciation of road dust from Amato et al. (2016). However, it should be noted that for Mn, the improvement associated with adding urban dust can be substantial but for very low correlation values.

Figure 33 and Figure 34 allow to evaluate the impact of adding these dynamic sources on a selected set of stations. Overall, it shows that nothing is really changing for Cu, regardless of the station. For Fe and Mn, biases are generally reduced, sometimes significantly (e.g. Eskdalemuir, Montseny). Conversely, correlations can be degraded, as is the case for 3 stations (OPE, Nogent-sur-Oise, Sheffield Tinsley). But it is interesting to see that, in addition to reducing the bias, the correlations are significantly improved for 3 stations (Eskdalemuir, Shauinsland and Montseny). This is especially clear for Schauinsland and Montsenny and for both Fe and Mn.

The sites of Montseny (NE edge of the Iberian Peninsula) and Schauinsland (SW Germany) are at high altitude and are likely to be more impacted by the transport of soil derived dust plumes at altitude. This is illustrated by the sporadic nature of the PM peaks simulated by the model for Fe and Mn at these sites (Figure 33 and Figure 34). These results are in line with the fact that Montseny has been considered a receptor site for Saharan dust in many studies (e.g. Querol et al., 2019).

Metal	Station type	Standard	Soil derived dust	Soil derived dust + $UDPM_{M1}$	Soil derived dust + $UDPM_{M2}$
Cu	Rural background	**0.40**	**0.40**	**0.40**	0.39
	Urban background	**0.47**	**0.47**	**0.47**	**0.47**
	Urban industrial	0.44	0.44	0.44	**0.46**
	Urban traffic	**0.36**	**0.36**	0.33	0.32
Fe	Rural background	0.49	0.60	0.60	**0.62**
	Urban background	**0.56**	0.55	0.55	**0.56**
	Urban industrial	0.12	0.21	0.21	**0.22**
	Urban traffic	0.39	**0.47**	0.46	0.45
Mn	Rural background	0.47	0.57	0.57	**0.60**
	Urban background	0.41	0.43	0.45	**0.49**
	Urban industrial	0.10	**0.14**	**0.14**	**0.14**
	Urban traffic	0.46	0.48	0.51	**0.59**

Table 30: Median of correlation for each type of station and each metal; standard refers to correlation without any postprocessing; soil derived dust refers to correlations with the postprocessing adding of soil derived dust with the median value of speciation except for coastal stations, where dust is not taken into account; $UDPM_{M1}$ refers to adding UDPM obtained with the first method (see text), and $UDPM_{M2}$ with the second method. The difference with standard is given in parentheses. For each line, the highest value is bolded.

Results of the UDPM suggest that we failed to correctly model urban dust, which in our simulation makes up for only a small fraction of urban PM_{10} (Figure 39, Figure 40), whereas in reality it can

represent a very significant proportion of PM in the urban atmosphere (Casotti Rienda and Alves, 2021). This underestimation may be due to the fact that in CHIMERE, UDPM is parametrized according to urban land-use and under dry conditions as a function of wind speed (Loosmore et al., 2003). In reality, however, it is also heavily influenced by traffic. For instance, Amato et al. (2016) present for several roads in Paris a range of PM_{10} UDPM emission factors between 5.4 and 17 $mg.km^{-1}$ per vehicle. These are lower, but in the same order of magnitude as brake wear emissions for passenger cars or light-duty trucks, respectively 18.4 and 27.1 mg km^{-1} per vehicle, as given by EMEP (2023). Through source apportionment, they found that brake ware Fe contributed 0.08 $\mu g.\mu g^{-1}$ to kerbside PM_{10}, while UDPM Fe contributed 0.04 $\mu g.\mu g^{-1}$. If this can be generalized from Paris to other cities, this extra 50% of Fe emissions, could explain part, but not all, of the bias at traffic or urban sites. Nevertheless, this would not explain the negative bias at rural sites (even part of metals may be transported from source regions to nearby rural regions).

3.4. Comparison to other modelling studies

With regard to Cu, simulations by Hulskotte et al. (2007) show a spatial structure similar to ours and concentration values of the same order of magnitude, lower for rural environments (a few ng m^{-3}) and in the order of a few tens of ng m^{-3} in urban centres. In a recent study, Upadhyay et al. (2025) constructed a European inventory for copper emissions associated with brake abrasion, the process that dominates copper emissions in Europe. The values simulated by Upadhyay et al. (2025) appear to be similar to those in this study, except for city centres, where they are higher, often reaching up to 40 ng.m-3. It should be noted that in this latest study, by hybridising a regional CTM with LUR (Land Use Regression), the authors produced maps with a spatial resolution of 250 m and obtained very good correlations between simulations and observations (0.7 versus 0.5) in our study. This shows the increasing potential of machine learning techniques for refining urban scale simulations, which was not the scope of our study.

Using a global-scale CTM, Wang et al. (2015) estimated Fe concentrations over Europe to be 15 to 20 times higher than our estimates for the most polluted areas, 2 to 20 times higher for continental background concentrations, and 10 to 100 times higher for Atlantic Ocean background concentrations. These values are closer to in situ observations than ours in terms of bias.

Our simulations for Cu, Fe and Mn can also be compared to the work of Ito and Miyakawa (2023), who used a global-scale CTM. For Cu, the concentrations simulated by Ito and Miyakama (2023) are significantly higher than those in our work in all environments, and they also overestimate the observations. For Fe, there are very significant differences with our simulations: a factor of 30 for heavily polluted areas, a factor of 20 to 60 for continental concentrations, and a factor of 100 for concentrations in the Atlantic Ocean, for the latter mainly because we only take into account Fe from soil derived dust as boundary conditions. For Mn, concentrations vary between 50 and 100 ng m^{-3}, with higher values close to 200 ng m^{-3} for polluted areas (Rhine Valley) and around 5 ng m^{-3} for concentrations at sea. In our work, Mn concentrations are around 5 ng m^{-3} for heavily polluted areas, 1 for continental concentrations and 0.01 for concentrations at sea. For Fe and Mn, the concentration levels reported by Ito and Miyakawa (2023) are closer to the observed values than our simulations. Using these transition metal concentrations as western boundary conditions for our regional simulation would likely improve the baseline for rural and urban sites, particularly for

Fe and Mn, which are generally underestimated. However, this approach cannot account for the biases in the highest observed values for Fe and Mn in urban environments.

Conclusion

In this study, we carried out the first simulation of Cu, Fe and Mn in Europe for the years 2013 and 2014 at hourly temporal resolution, based on a new emissions inventory developed by Dubois et al. (2025). Using a source tracing method, we estimated the quantity of these metals originating from different sectors of activity and also included sources associated with soil derived dust and urban dust. This simulation shows that, for each of these metals, road traffic is the most significant source, with average concentrations of 20 $ng.m^{-3}$ for Cu, 200 $ng.m^{-3}$ for Fe and 5 $ng.m^{-3}$ for Mn in urban environments.

By comparing the simulated concentrations with a large database of observations, we obtained contrasting results: on the one hand, the average bias for Cu simulations is low (<30%), except at industrial and road sites; on the other hand, significant negative biases were observed for Fe and Mn when only anthropogenic sources were taken into account. These biases were reduced to some extent by taking into account Fe and Mn from soil derived dust transported over long distances, particularly the peaks in Fe and Mn at high-altitude sites, which are good receivers for soil derived dust transport. Fe and Mn in PM_{10} associated with urban dust, particularly resuspension by road traffic, were also taken into account, but the parameterisation used in CHIMERE probably underestimates urban concentrations of suspended PM, and the effect of this correction may remain too limited. Correct correlations between daily metal simulations and observations (generally $0.4 < R < 0.5$) were obtained for most stations, but they remained weaker than those obtained for PM_{10}. This indicates greater uncertainties for Cu, Fe and Mn.

Several sources of uncertainty can be cited to explain the negative biases in the Fe and Mn simulations. Among the processes already taken into account, the emission factors associated with abrasion processes, and more particularly brake wear, which is a major source of these species, may present significant uncertainties, notably due to the use of Fe/Cu and Mn/Cu emission ratios that could be too low, because observed compositions of brake discs suggest larger emission ratios. Industrial sources linked to specific metallurgical processes are currently not included in Fe and Mn inventories and could have a local impact on concentrations. The impact of the abrasion process associated with rail transport needs to be investigated in more detail and specific data are undoubtedly required. Global models simulate background concentrations that are undoubtedly more realistic and could be used as boundary conditions in future work. Finally, distributions of prescribed size at the point of emission must be improved for combustion emission processes, which are important for Fe and especially Mn. Taking into account a finer mode can alter the time associated with deposition and therefore the atmospheric load of these metals.

Further work is still needed to refine the modelling of Cu, Fe and Mn at European level. The focus should be on specific sources and associated emission factors at finer scales (e.g. road and rail traffic). A more detailed study of the particle size distribution of these metals should be considered, as it is likely that certain sources of abrasion and certain lubricants are emitted in the form of submicron aerosols. Finally, it is essential for health and climate applications to be able to simulate the speciation, oxidation states and then the solubility of the metal particles discussed in this study.

References

Aas, W., Halvorsen, H.L., Hartz, W.F., Pfaffhuber, K.A., Yttri, N., 2023. Heavy metals and POP measurements, 2021 [WWW Document]. URL https://projects.nilu.no/ccc/reports/EMEP_CCC-Report%203_2023%20Heavy%20metals%20and%20POP%20-%20korrigert%20-%2026-10-2023.pdf (accessed 9.4.24).

Alfaro, S. C., and L. Gomes (2001), Modeling mineral aerosol production by wind erosion: Emission intensities and aerosol size distributions in source areas, *J. Geophys. Res.*, 106(D16), 18075–18084, doi:10.1029/2000JD900339.

Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., & Galloo, J. C. (2010). PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. Atmospheric Research, 96(4), 612-625.

Amato, F., Cassee, F.R., Denier van der Gon, H.A.C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., Harrison, R.M., Jozwicka, M., Kelly, F.J., Moreno, T., Prevot, A.S.H., Schaap, M., Sunyer, J., Querol, X., 2014. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. Journal of Hazardous Materials 275, 31–36. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.053

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

Bessagnet, B., Menut, L., Aymoz, G., Chepfer, H., Vautard, R., 2008. Modeling dust emissions and transport within Europe: The Ukraine March 2007 event. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 113. https://doi.org/10.1029/2007JD009541

Borlaza, L.J., Weber, S., Marsal, A., Uzu, G., Jacob, V., Besombes, J.-L., Chatain, M., Conil, S., Jaffrezo, J.-L., 2022. Nine-year trends of PM_{10} sources and oxidative potential in a rural background site in France. Atmospheric Chemistry and Physics 22, 8701–8723. https://doi.org/10.5194/acp-22-8701-2022

Bukowiecki, N., Gehrig, R., Hill, M., Lienemann, P., Zwicky, C. N., Buchmann, B., ... & Baltensperger, U. (2007). Iron, manganese and copper emitted by cargo and passenger trains in Zürich (Switzerland): size-segregated mass concentrations in ambient air. Atmospheric environment, 41(4), 878-889.

Burkhardt, M., Rossi, L., Boller, M., 2008. Diffuse release of environmental hazards by railways. Desalination 226, 106–113. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.102

Calas, A., Uzu, G., Kelly, F. J., Houdier, S., Martins, J. M. F., Thomas, F., Molton, F., Charron, A., Dunster, C., Oliete, A., Jacob, V., Besombes, J.-L., Chevrier, F., and Jaffrezo, J.-L.: Comparison between five acellular oxidative potential measurement assays performed with detailed chemistry on PM_{10} samples from the city of Chamonix (France), Atmos. Chem. Phys., 18, 7863–7875, https://doi.org/10.5194/acp-18-7863-2018, 2018.

Calzolai, G., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M., Giannoni, M., Becagli, S., Traversi, R., Marconi, M., Frosini, D., Severi, M., Udisti, R., di Sarra, A., Pace, G., Meloni, D., Bommarito, C., Monteleone, F., Anello, F., Sferlazzo, D.M., 2015. Characterization of PM_{10} sources in the central Mediterranean. Atmospheric Chemistry and Physics 15, 13939–13955. https://doi.org/10.5194/acp-15-13939-2015

Casotti Rienda, I., Alves, C.A., 2021. Road dust resuspension: A review. Atmospheric Research 261, 105740. https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2021.105740

Charron A, Polo-Rehn L, Besombes JL, Marchand N, Buisson C, Chanut H, Guillaud G, and Jaffrezo JL (2019) Identification and quantification of particulate tracers of exhaust and non-exhaust vehicle emissions for source apportionment studies. Atmos. Chem.Phys., doi.org/10.5194/acp-19-5187-2019.

Coufalík, P., Matoušek, T., Křůmal, K., Vojtíšek-Lom, M., Beránek, V., Mikuška, P., 2019. Content of metals in emissions from gasoline, diesel, and alternative mixed biofuels. Environmental Science and Pollution Research 26, 29012–29019. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06144-4

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

Das A., Gazala Habib, P. Vivekanandan, and A. Kumar, Reactive oxygen species production and inflammatory effects of ambient PM2.5 -associated metals on human lung epithelial A549 cells "one year-long study": The Delhi chapter, Chemosphere, Volume 262, 2021, 128305, ISSN 0045-6535, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128305.

Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., & Chaumerliac, N. (2005). Transition metals in atmospheric liquid phases: Sources, reactivity, and sensitive parameters. *Chemical Reviews*, *105*(9), 3388-3431.

649 Desboeufs, K., Leblond, N., Wagener, T., Bon Nguyen, E., & Guieu, C. (2014). Chemical fate and settling of mineral dust
650 in surface seawater after atmospheric deposition observed from dust seeding experiments in large mesocosms.
651 Biogeosciences, 11(19), 5581-5594.
652 Dore, A.J., Hallsworth, S., McDonald, A.G., Werner, M., Kryza, M., Abbot, J., Nemitz, E., Dore, C.J., Malcolm, H., Vieno,
653 M., Reis, S., Fowler, D., 2014. Quantifying missing annual emission sources of heavy metals in the United
654 Kingdom with an atmospheric transport model. Science of The Total Environment 479–480, 171–180.
655 https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.001
656 Dubois, N., Foret, G., Beekmann, M., Siour, G., 2025. Construction of copper, iron and Mangane anthropogenic emission
657 inventories for Europe, submitted to Atm. Env.
658 Ealo, M., Alastuey, A., Ripoll, A., Pérez, N., Minguillón, M. C., Querol, X., and Pandolfi, M.: Detection of Saharan dust and
659 biomass burning events using near-real-time intensive aerosol optical properties in the north-western
660 Mediterranean, Atmos. Chem. Phys., 16, 12567–12586, https://doi.org/10.5194/acp-16-12567-2016, 2016.
661 Ebel, A., Friedrich, R., Rodhe, H., 1997. Tropospheric modelling and emission estimation : chemicaltransport and
662 emission modelling on regional, global, and urban scales, Transport and chemical transformation of pollutants
663 in the troposphere; v. 7. Springer, Berlin.
664 EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook, 2023, https://www.eea.europa.eu/themes/air/air-pollution-
665 sources-1/emep-eea-air-pollutant-emission-inventory-guidebook/emep
666 Fang, T., Guo, H., Zeng, L., Verma, V., Nenes, A., Weber, R.J., 2017. Highly Acidic Ambient Particles, Soluble Metals, and
667 Oxidative Potential: A Link between Sulfate and Aerosol Toxicity. Environ. Sci. Technol. 51, 2611–2620.
668 https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06151
669 Fang, T., Lakey, P.S.J., Weber, R.J., Shiraiwa, M., 2019. Oxidative Potential of Particulate Matter and Generation of
670 Reactive Oxygen Species in Epithelial Lining Fluid. Environ. Sci. Technol. 53, 12784–12792.
671 https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03823
672 Favez, O., Weber, S., Petit, J.-E., Alleman, L.Y., Albinet, A., Riffault, V., Chazeau, B., Amodeo, T., Salameh, D., Zhang, Y.,
673 Srivastava, D., Samaké, A., Aujay-Plouzeau, R., Papin, A., Bonnaire, N., Boullanger, C., Chatain, M., Chevrier, F.,
674 Detournay, A., Dominik-Sègue, M., Falhun, R., Garbin, C., Ghersi, V., Grignion, G., Levigoureux, G., Pontet, S.,
675 Rangognio, J., Zhang, S., Besombes, J.-L., Conil, S., Uzu, G., Savarino, J., Marchand, N., Gros, V., Marchand, C.,
676 Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., 2021. Overview of the French Operational Network for In Situ Observation
677 of PM Chemical Composition and Sources in Urban Environments (CARA Program). Atmosphere 12.
678 https://doi.org/10.3390/atmos12020207
679 Fécan, F., Marticorena, B., & Bergametti, G. (1998). Parametrization of the increase of the aeolian erosion threshold
680 wind friction velocity due to soil moisture for arid and semi-arid areas. In *Annales Geophysicae* (Vol. 17, No. 1,
681 pp. 149-157). Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag.
682 Fussell, J. C., Franklin, M., Green, D. C., Gustafsson, M., Harrison, R. M., Hicks, W., ... & Zhu, Y. (2022). A review of road
683 traffic-derived non-exhaust particles: emissions, physicochemical characteristics, health risks, and mitigation
684 measures. Environmental science & technology, 56(11), 6813-6835.
685 Gao, D., Ripley, S., Weichenthal, S., Godri Pollitt, K.J., 2020. Ambient particulate matter oxidative potential: Chemical
686 determinants, associated health effects, and strategies for risk management. Free Radical Biology and Medicine
687 151, 7–25. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.04.028
688 Ghanem, M., Alleman, L. Y., Rousset, D., Perdrix, E., & Coddeville, P. (2024). Experimental factors influencing the
689 bioaccessibility and the oxidative potential of transition metals from welding fumes. Environmental Science:
690 Processes & Impacts, 26(5), 843-857.
691 Grange, S. K., Uzu, G., Weber, S., Jaffrezo, J. L., & Hueglin, C. (2022). Linking Switzerland's PM 10 and PM 2.5 oxidative
692 potential (OP) with emission sources. Atmospheric Chemistry and Physics, 22(10), 7029-7050.
693 Goddard, S.L., Williams, K.R., Robins, C. et al. Concentration trends of metals in ambient air in the UK: a review. Environ
694 Monit Assess 191, 683 (2019). https://doi.org/10.1007/s10661-019-7824-2
695 Hulskotte, J., Denier van der Gon, H., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M., 2007. Brake wear from vehicles as an important
696 source of diffuse copper pollution. Water science and technology : a journal of the International Association
697 on Water Pollution Research 56, 223–31. https://doi.org/10.2166/wst.2007.456
698 Ito, A., Miyakawa, T., 2023. Aerosol Iron from Metal Production as a Secondary Source of Bioaccessible Iron. Environ.
699 Sci. Technol. 57, 4091–4100. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c06472
700 Kajino, M., Hagino, H., Fujitani, Y., Morikawa, T., Fukui, T., Onishi, K., Okuda, T., Kajikawa, T., Igarashi, Y., 2020. Modeling
701 Transition Metals in East Asia and Japan and Its Emission Sources. GeoHealth 4, e2020GH000259.
702 https://doi.org/10.1029/2020GH000259
703 Lakey, P.S.J., Berkemeier, T., Tong, H., Arangio, A.M., Lucas, K., Pöschl, U., Shiraiwa, M., 2016. Chemical exposure-
704 response relationship between air pollutants and reactive oxygen species in the human respiratory tract.
705 Scientific Reports 6, 32916. https://doi.org/10.1038/srep32916

Lelieveld, J., Evans, J.S., Fnais, M., Giannadaki, D., Pozzer, A., 2015. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. Nature 525, 367–371. https://doi.org/10.1038/nature15371

Lelieveld, S., Wilson, J., Dovrou, E., Mishra, A., Lakey, P.S.J., Shiraiwa, M., Pöschl, U., Berkemeier, T., 2021. Hydroxyl Radical Production by Air Pollutants in Epithelial Lining Fluid Governed by Interconversion and Scavenging of Reactive Oxygen Species. Environ. Sci. Technol. 55, 14069–14079. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03875

Leni Z, Cassagnes LE, Daellenbach KR, El Haddad I, Vlachou A, Uzu G, et al. (2020) Oxidative stress-induced inflammation in susceptible airways by anthropogenic aerosol. PLoS ONE 15(11): e0233425. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0233425

Liaskoni, M., Huszar, P., Bartík, L., Prieto Perez, A.P., Karlický, J., Vlček, O., 2023. Modelling the European wind-blown dust emissions and their impact on particulate matter (PM) concentrations. Atmospheric Chemistry and Physics 23, 3629–3654. https://doi.org/10.5194/acp-23-3629-2023

Loosmore, G.A., 2003. Evaluation and development of models for resuspension of aerosols at short times after deposition. Atmospheric Environment 37, 639–647. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00902-0

Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., Turquety, S., Briant, R., Tuccella, P., Bessagnet, B., Colette, A., Létinois, L., Markakis, K., Meleux, F., 2017. CHIMERE-2017: from urban to hemispheric chemistry-transport modeling. Geoscientific Model Development 10, 2397–2423. https://doi.org/10.5194/gmd-10-2397-2017

Marécal, V., Peuch, V. H., Andersson, C., Andersson, S., Arteta, J., Beekmann, M., ... & Ung, A. (2015). A regional air quality forecasting system over Europe : the MACC-II daily ensemble production. *Geoscientific Model Development*, *8*(9), 2777-2813.

Mareckova, K., Pinterits, M., Ullrich, B., Wankmueller, R., and Mandl, N.: Review of emission data reported under the LRTAP Convention and NEC Directive Centre Emission Inventories Project, Technical Report 4/2018, CEIP, https://www.ceip.at/fileadmin/inhalte/ceip/00_pdf_other/2018/inventoryreport_2018.pdf, (last access: 10 June 2024), 2018.

Marsal, A., Frau, L., Chaperot, L., Amine, I., Lyon-Caen, S., Boudier, A., ... and Siroux, V. (2025). Personal exposure to air pollutants and immune system biomarkers in pregnant women, Scientific Reports, 15(1), 17672.

Menut, L., Schmechtig, C., & Marticorena, B. (2005). Sensitivity of the sandblasting flux calculations to the soil size distribution accuracy. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, *22*(12), 1875-1884.

Menut, Laurent and Goussebaile, Arnaud and Bessagnet, Bertrand and Khvorostiyanov, Dmitry and Ung, Anthony, Impact of realistic hourly emissions profiles on air pollutants concentrations modelled with CHIMERE, Atmospheric Environment, 49, 233-244, 2012

Menut, L., Bessagnet, B., Khvorostyanov, D., Beekmann, M., Blond, N., Colette, A., Coll, I., Curci, G., Foret, G., Hodzic, A., Mailler, S., Meleux, F., Monge, J.-L., Pison, I., Siour, G., Turquety, S., Valari, M., Vautard, R., Vivanco, M.G., 2013. CHIMERE 2013: a model for regional atmospheric composition modelling. Geoscientific Model Development 6, 981–1028. https://doi.org/10.5194/gmd-6-981-2013

Menut, L., Bessagnet, B., Briant, R., Cholakian, A., Couvidat, F., Mailler, S., Pennel, R., Siour, G., Tuccella, P., Turquety, S., Valari, M., 2021. The CHIMERE v2020r1 online chemistry-transport model. Geoscientific Model Development 14, 6781–6811. https://doi.org/10.5194/gmd-14-6781-2021

Menut, L., Cholakian, A., Pennel, R., Siour, G., Mailler, S., Valari, M., Lugon, L., Meurdesoif, Y., 2024. The CHIMERE chemistry-transport model v2023r1. Geoscientific Model Development 17, 5431–5457. https://doi.org/10.5194/gmd-17-5431-2024

Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., Gibbons, W., 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–Sahel Dust Corridor. Chemosphere 65, 261–270. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.052

Neukirchen, C., M. Reza Saraji-Bozorgzad, M. Mäder, A. P. Mudan, P. Czasch, J. Becker, S. Di Bucchianico, C. Trapp, R. Zimmermann, and T. Adam, Comprehensive elemental and physical characterization of vehicle brake wear emissions from two different brake pads following the Global Technical Regulation methodology, Journal of Hazardous Materials, Volume 482, 136609, ISSN 0304-3894, https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2024.136609, 2025.

Powers, J.G., Klemp, J.B., Skamarock, W.C., Davis, C.A., Dudhia, J., Gill, D.O., Coen, J.L., Gochis, D.J., Ahmadov, R., Peckham, S.E., Grell, G.A., Michalakes, J., Trahan, S., Benjamin, S.G., Alexander, C.R., Dimego, G.J., Wang, W., Schwartz, C.S., Romine, G.S., Liu, Z., Snyder, C., Chen, F., Barlage, M.J., Yu, W., Duda, M.G., 2017. The Weather Research and Forecasting Model: Overview, System Efforts, and Future Directions. Bulletin of the American Meteorological Society 98, 1717–1737. https://doi.org/10.1175/BAMS-D-15-00308.1

Querol, X., J. Pey, M. Pandolfi, A. Alastuey, M. Cusack, N. Pérez, T. Moreno, M. Viana, N. Mihalopoulos, G. Kallos, S. Kleanthous, African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin,

Atmospheric Environment, Volume 43, Issue 28, 2009, Pages 4266-4277, ISSN 1352-2310, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.013.

Rouil, L., Honoré, C., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., Poisson, N., 2009. Prev'air: An Operational Forecasting and Mapping System for Air Quality in Europe. Bulletin of the American Meteorological Society 90, 73–84. https://doi.org/10.1175/2008BAMS2390.1

Shahpoury, P., Zhang, Z.W., Arangio, A., Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., Harner, T., Nenes, A., 2021. The influence of chemical composition, aerosol acidity, and metal dissolution on the oxidative potential of fine particulate matter and redox potential of the lung lining fluid. Environment International 148, 106343. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106343

Shao, Y., & Lu, H. (2000). A simple expression for wind erosion threshold friction velocity. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *105*(D17), 22437-22443.

Shiraiwa, M., Ueda, K., Pozzer, A., Lammel, G., Kampf, C.J., Fushimi, A., Enami, S., Arangio, A.M., Fröhlich-Nowoisky, J., Fujitani, Y., Furuyama, A., Lakey, P.S.J., Lelieveld, J., Lucas, K., Morino, Y., Pöschl, U., Takahama, S., Takami, A., Tong, H., Weber, B., Yoshino, A., Sato, K., 2017. Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales. Environ. Sci. Technol. 51, 13545–13567. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04417

Thorpe, A., & Harrison, R. M. (2008). Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: a review. Science of the total environment, 400(1-3), 270-282.

Trapp, J. M., Millero, F. J., & Prospero, J. M. (2010). Temporal variability of the elemental composition of African dust measured in trade wind aerosols at Barbados and Miami. Marine Chemistry, 120(1-4), 71-82.

Upadhyay A., Jianhui Jiang, Yun Cheng, Petros Vasilakos, Ying Chen, Daniel Trejo Banos, Benjamin Flückiger, Manousos I. Manousakas, André S.H. Prévôt, Robin L. Modini, Ana Sánchez de la Campa, Andrea Schemmel, Andrés Alastuey, Benjamin Bergmans, Célia A. Alves, Christoph Hueglin, Cristina Colombi, Cristina Reche, Daniel Sánchez-Rodas, Dario Massabò, Evangelia Diapouli, Federico Mazzei, Franco Lucarelli, Gaëlle Uzu, Imre Salma, Jean-Luc Jaffrezo, Jesús D. de la Rosa, Jolanda E. Reusser, Kostas Eleftheriadis, Laurent Y. Alleman, Mark Scerri, Mirko Severi, Olivier Favez, Paolo Prati, Rita Traversi, Roberta Vecchi, Silvia Becagli, Silvia Nava, Sonia Castillo, Sophie Darfeuil, Stuart K. Grange, Xavier Querol, Zsófia Kertész, Giancarlo Ciarelli, Nicole Probst-Hensch, Danielle Vienneau, Jeroen Kuenen, Hugo Denier Van Der Gon, Kaspar R. Daellenbach, Ekaterina Krymova, Kees de Hoogh, Imad El-Haddad, High-resolution modelling of particulate matter chemical composition over Europe: brake wear pollution, Environment International, Volume 202, 2025, 109615, ISSN 0160-4120, https://doi.org/10.1016/j.envint.2025.109615.

Vida, M., Foret, G., Siour, G., Jaffrezo, J. L., Favez, O., Cholakian, A., ... & Beekmann, M. (2025). Modelling oxidative potential of atmospheric particle: A 2-year study over France. *Science of The Total Environment*, *967*, 178813.

Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Bopp, L., Chappell, A., Ciais, P., Hauglustaine, D., Peñuelas, J., Tao, S., 2015. Sources, transport and deposition of iron in the global atmosphere. Atmospheric Chemistry and Physics 15, 6247–6270. https://doi.org/10.5194/acp-15-6247-2015

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

Wei, J., Fang, T., Lakey, P.S.J., Shiraiwa, M., 2022. Iron-Facilitated Organic Radical Formation from Secondary Organic Aerosols in Surrogate Lung Fluid. Environ. Sci. Technol. 56, 7234–7243. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04334

WHO, 2021. WHO Global Air Quality Guidelines: Particulate Matter (PM2.5 and PM10), Ozone, Nitrogen Dioxide, Sulfur Dioxide and Carbon Monoxide. WHO European Centre for Environment and Health, Bonn, Germany.

Williams, K.R., Braysher, E.C., Cheong, J.H.L., Robins, C.C., Kantilal, V., Butterfield, D.M., Lilley, A., Bradshaw, C., Brown, A.S., Brown, R.J.C., 2024. Annual Report for 2023 on the UK Heavy Metals Monitoring Network [WWW Document]. URL https://doi.org/10.47120/npl.ENV55 (accessed 8.28.24).

Xu, J.-W., Martin, R.V., Henderson, B.H., Meng, J., Öztaner, Y.B., Hand, J.L., Hakami, A., Strum, M., Phillips, S.B., 2019. Simulation of airborne trace metals in fine particulate matter over North America. Atmospheric Environment 214, 116883. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116883

814

Supplementary material

Source	Station name	Typology	Lat	Lon	Altitude	Nu. of Cu samples	Nu. of Fe samples	Nu. of Mn samples	Measurement method in the field	Laboratory measurement method
EBAS	BE0014R Koksijde	Rural background	51.121389	2.657222	4	714		720	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	DE0001R Westerland	Rural background	54.925556	8.309722	12	104	104	102	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	DE0002R Waldhof	Rural background	52.802222	10.759444		104	104	104	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	DE0003R Schauinsland	Rural background	47.914722	7.908611	1205	104	104	104	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	DE0007R Neuglobsow	Rural background	53.166667	13.033333	65	103	104	104	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	DE0008R Schmücke	Rural background	50.65	10.766667	937	104	104	104	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	DE0009R Zingst	Rural background	54.436667	12.725	1	52	52	52	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	ES0009R Campisabolos	Rural background	41.281111	-3.142778	1360	120	0	0	High volume sampler	ICP-MS
EBAS	ES1778R Montseny	Rural background	41.766667	2.35	700	175	198	198	High volume sampler	ICP-AES and ICP-MS
EBAS	FR0009R Revin	Rural background	49.7	4.433333	390	49	0	0	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	FR0013R Peyrusse Vieille	Rural background	43.616667	0.183333	200	44	0	0	Low volume sampler	ICP-MS
EBAS	NO0001R Birkenes	Rural background	58.388611	8.251944	190	103	52	52	PM10 KFG 2,3 l/h, quartz	ICP-MS
EBAS	PL0005R Diabla Gora	Rural background	54.15	22.066667	157	101	0	0	High vol, quartz filter	ICP-AES
EBAS	SI0008R Iskrba	Rural background	45.566667	14.866667	520	353	0	0	Low volume, PM10, quartz filters	ICP-MS
EBAS	SK0004R Stara Lesna	Rural background	49.15	20.283333	808	44	0	0	24 m3/day PM10/Partisol R&P	ICP-MS
EBAS	SK0006R Starina	Rural background	49.05	22.266667	345	73	0	0	24 m3/day PM10/Partisol R&P	ICP-MS
EBAS	SK0007R Topolniky	Rural background	47.96	17.860556	113	39	0	0	24 m3/day PM10/Partisol R&P	ICP-MS
CARA	OPE	Rural background	48.55	5.46	386	98	98	98		ICP-AES or ICP-MS
CARA	Grenoble	Urban background	45.16	5.74	219	121	121	121		ICP-AES or ICP-MS
CARA	Lens	Urban background	50.71	2.83		167	167	167		ICP-AES or ICP-MS
CARA	Nogent-sur-Oise	Urban background	49.28	2.48	28	155	106	155		ICP-AES or ICP-MS
CARA	Port-de-Bouc	Urban industrial	43.40	4.98	3	75	79	79		ICP-AES or ICP-MS
CARA	Revin	Rural background	49.91	4.63	394	168	168	168		ICP-AES or ICP-MS
CARA	Roubaix	Urban traffic	50.71	3.18		159	159	159		ICP-AES or ICP-MS
CARA	Strasbourg	Urban traffic	48.59	7.74	139	92	92	92		ICP-AES or ICP-MS
CARA	Talence	Urban background	44.80	-0.59	20	38	12	38		ICP-AES or ICP-MS
Atmo AuRA	Grenoble	Urban background	45.1619	5.7356	219	103	0	103		ICP-AES or ICP-MS
Atmo AuRA	Lyon	Urban background	45.757732	4.854214	160	103	0	103		ICP-AES or ICP-MS
IDAEA	Barcelone	Urban background	41.39	2.16		222	222	222		
UKAIR	Auchencorth Moss	Rural background	55.79216	-3.2429	260	63	63	63	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Banchory	Rural background	57.076625	-2.534892	130	51	51	51	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Beacon Hill	Rural background	52.721994	-1.232292	186	53	53	53	Partisol PM10 sampler	ICP-MS

Source	Station name	Typology	Lat	Lon	Altitude	Nu. of Cu samples	Nu. of Fe samples	Nu. of Mn samples	Measurement method in the field	Laboratory measurement method
UKAIR	Belfast Centre	Urban background	54.59611	-5.913889	10	28	28	28	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Cardiff Llandaff	Urban traffic	51.488197	-3.228471	13	14	14	14	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Cardiff Rumney	Urban background	51.508779	-3.122754	20	15	15	15	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Chadwell St Mary	Urban background	51.48196	0.370213	30	28	28	28	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Cockley Beck	Rural background	54.403489	-3.161372	220	52	52	52	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Cwmystwyth	Rural background	52.352436	-3.805317	260	55	55	55	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Dartford Bean	Urban background	51.423874	0.288708	90	14	14	14	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Detling	Rural background	51.307938	0.58265	182	66	66	66	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Eskdalemuir	Rural background	55.31531	-3.206111	255	28	28	28	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Harwell	Rural background	51.571078	-1.325283	126	67	67	67	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Heigham Holmes	Rural background	52.72715	1.614805	5	66	66	66	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	London Cromwell Road 2	Urban traffic	51.495483	-0.178709	20	14	14	14	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	London Marylebone Road	Urban traffic	51.52253	-0.154611	35	29	29	29	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	London Westminster	Urban background	51.49467	-0.131931	5	28	28	28	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Manchester Wythenshawe	Urban traffic	53.383879	-2.277206	62	14	14	14	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Monkswood	Rural background	52.403575	-0.236564	40	49	49	49	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Motherwell South	Urban background	55.777046	-3.97626	85	14	14	14	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Pontardawe Brecon Road	Suburban industrial	51.726513	-3.843442	53	103	103	103	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Pontardawe Tawe Terrace	Urban industrial	51.720007	-3.847216	34	103	103	103	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Port Talbot Margam	Urban industrial	51.58395	-3.770822	5	29	29	29	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Redcar Dormanstown	Suburban background	54.602994	-1.098403	7	14	14	14	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Redcar Normanby	Urban background	54.545739	-1.146517	80	14	14	14	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Runcorn Weston Point	Urban industrial	53.32623	-2.747128	43	29	29	29	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Scunthorpe Low Santon	Urban industrial	53.595833	-0.597236	30	28	28	28	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Scunthorpe Town	Urban industrial	53.58634	-0.636811	36	28	28	28	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Sheffield Brinsworth	Urban industrial	53.410345	-1.384261	64	37	37	37	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Sheffield Centre	Urban background	53.37772	-1.473306	35	10	10	10	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Sheffield Devonshire Green	Urban background	53.378622	-1.478096	89	16	16	16	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Sheffield Tinsley	Urban background	53.41058	-1.396139	90	95	95	95	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Swansea Coedgwilym	Urban background	51.701679	-3.87401	30	106	106	106	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Swansea Morriston	Urban traffic	51.662122	-3.921301	16	106	106	106	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Walsall Bilston Lane	Urban industrial	52.583131	-2.042801	148	103	103	103	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Walsall Centre	Urban background	52.579534	-2.00856	150	14	14	14	Partisol PM10 sampler	ICP-MS

Source	Station name	Typology	Lat	Lon	Altitude	Nu. of Cu samples	Nu. of Fe samples	Nu. of Mn samples	Measurement method in the field	Laboratory measurement method
UKAIR	Wytham Wood	Rural background	51.770328	-1.332431	158	52	52	52	Partisol PM10 sampler	ICP-MS
UKAIR	Yarner Wood	Rural background	50.5976	-3.71651	119	67	67	67	Partisol PM10 sampler	ICP-MS

815 **Table 31: Summary of the stations included in the study, including the type, position and altitude of each station, the**
816 **number of measurement points during the years 2013-2014, as well as the measurement methods**

817

Station	Metal	R				MFB			
		Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM	Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM
OPE (Rural Background)	**Cu**	0.381	0.382	0.39	0.391	0	0.8	1.8	2.6
	Fe	0.173	0.072	0.192	0.078	-92.9	-64.7	-91.2	-63.3
	Mn	0.323	0.197	0.338	0.205	-122.9	-104.2	-122	-103.3
	PM10	0.185	0.179	0.185	0.179	68.6	71.6	68.7	71.7
Auchencorth Moss (Rural Background)	**Cu**	0.331	0.332	0.345	0.345	1.2	2.3	3.9	4.9
	Fe	0.523	0.701	0.595	0.709	-129.7	-77.1	-125.3	-74.1
	Mn	0.556	0.783	0.602	0.793	-105.6	-71.8	-103.2	-69.9
	PM10	0.739	0.739	0.738	0.739	38.2	39.9	38.3	39.9
Banchory (Rural Background)	**Cu**	-0.063	-0.063	-0.066	-0.066	-39.4	-39.4	-38	-38
	Fe	0.266	0.266	0.318	0.318	-147.2	-147.2	-144.6	-144.6
	Mn	0.467	0.467	0.501	0.501	-138.1	-138.1	-137	-137
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
BE Koksijde (Rural Background)	**Cu**	0.542	0.543	0.541	0.542	-17	-16.3	-14.2	-13.5
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	0.251	0.277	0.252	0.279	-125.7	-106.3	-123.9	-104.7
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Beacon Hill (Rural Background)	**Cu**	-0.01	-0.011	-0.011	-0.011	70.1	70.3	73	73.1
	Fe	0.352	0.575	0.464	0.61	-87.4	-66.4	-80.3	-60.7
	Mn	0.399	0.568	0.467	0.601	-76.8	-64.1	-72.1	-60.1
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Cockley Beck (Rural Background)	**Cu**	0.08	0.08	0.084	0.084	-26	-26	-23.6	-23.6
	Fe	0.539	0.539	0.577	0.577	-142.3	-142.3	-138.5	-138.5
	Mn	0.619	0.619	0.638	0.638	-129	-129	-127	-127
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Cwmystwyth (Rural Background)	**Cu**	0.821	0.821	0.866	0.866	-24.2	-24.2	-20.3	-20.3
	Fe	0.743	0.743	0.77	0.77	-148	-148	-143.3	-143.3
	Mn	0.735	0.735	0.762	0.762	-131.6	-131.6	-129.4	-129.4
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
DE Neuglobsow (Rural Background)	**Cu**	0.624	0.624	0.616	0.617	6.3	7.4	10.9	11.9
	Fe	0.445	0.539	0.449	0.542	-69.4	-29	-64.5	-25.4
	Mn	0.518	0.535	0.522	0.538	-104.8	-79.2	-101.6	-76.5
	PM10	0.575	0.589	0.575	0.589	35.5	38.9	35.8	39.2

Station	Metal	R				MFB			
		Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM	Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM
DE Schauinsland (Rural Background)	**Cu**	0.49	0.493	0.504	0.507	84.4	85.1	85	85.7
	Fe	0.337	0.689	0.349	0.691	-28.6	12.4	-27.6	13.1
	Mn	0.362	0.647	0.373	0.65	-11.8	15.8	-11.2	16.3
	PM10	0.442	0.502	0.443	0.503	73.3	78.7	73.4	78.8
DE Schmucke (Rural Background)	**Cu**	0.202	0.207	0.223	0.227	38	38.7	42.1	42.8
	Fe	0.376	0.61	0.427	0.623	-46.7	-5.8	-41.5	-2.2
	Mn	0.387	0.568	0.43	0.584	-66.5	-36.6	-62.7	-33.6
	PM10	0.329	0.35	0.331	0.352	63.4	66.9	63.8	67.2
DE Waldhof (Rural Background)	**Cu**	0.406	0.404	0.395	0.394	7.6	8.1	12.9	13.4
	Fe	0.328	0.341	0.349	0.351	-80.2	-50.1	-74.8	-45.8
	Mn	0.36	0.373	0.378	0.383	-111.7	-91.3	-107.8	-87.9
	PM10	0.493	0.496	0.492	0.495	43.1	45.5	43.5	45.9
DE Westerland (Rural Background)	**Cu**	0.615	0.615	0.613	0.613	-85.2	-85.2	-79.5	-79.5
	Fe	0.645	0.645	0.651	0.651	-145.2	-145.2	-140.4	-140.4
	Mn	0.287	0.287	0.289	0.289	-155.9	-155.9	-152.9	-152.9
	PM10	0.775	0.77	0.775	0.769	28.9	31	29.1	31.2
DE Zingst (Rural Background)	**Cu**	0.296	0.296	0.293	0.293	-15.2	-13.9	-9.4	-8.2
	Fe	0.532	0.572	0.523	0.568	-107.7	-47.3	-101.7	-43.5
	Mn	0.567	0.507	0.561	0.503	-127.2	-91.9	-123.5	-89.1
	PM10	0.674	0.681	0.673	0.68	34.3	37.3	34.6	37.6
Detling (Rural Background)	**Cu**	0.366	0.367	0.374	0.374	37.7	37.9	44	44.2
	Fe	0.651	0.759	0.722	0.788	-93.8	-70.6	-80.6	-59.7
	Mn	0.461	0.569	0.506	0.598	-78.3	-65.2	-70	-57.7
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
ES Campisabalos (Rural Background)	**Cu**	0.241	0.19	0.239	0.193	-149.5	-142.6	-147.8	-140.9
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	PM10	0.26	0.796	0.261	0.796	-12.5	8.6	-12.4	8.7
ES Montseny (Rural Background)	**Cu**	0.402	0.371	0.408	0.378	-52.8	-47.5	-51	-45.8
	Fe	0.097	0.533	0.105	0.533	-146	-83.3	-144.3	-82.2
	Mn	0.058	0.464	0.063	0.464	-151.4	-109	-150.4	-108.3
	PM10	0.38	0.525	0.38	0.525	9.6	18.6	9.7	18.7
Eskdalemuir (Rural Background)	**Cu**	0.332	0.346	0.343	0.356	-39.3	-37.6	-36.3	-34.7
	Fe	0.476	0.593	0.543	0.601	-147.4	-69.6	-144.2	-67.7
	Mn	0.572	0.626	0.605	0.635	-136.8	-92.4	-135.3	-91.3
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
FR Peyrusse (Rural Background)	**Cu**	0.396	0.405	0.413	0.422	11.2	13.1	12.5	14.4
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	PM10	0.612	0.623	0.611	0.623	4.1	8.8	4.2	8.8
FR Revin	**Cu**	0.424	0.43	0.435	0.441	22.8	23.3	24.7	25.2

Station	Metal	R				MFB			
		Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM	Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM
(Rural Background)	**Fe**	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	PM10	0.607	0.6	0.607	0.6	52.2	54.7	52.4	54.8
Harwell (Rural Background)	**Cu**	0.736	0.736	0.739	0.739	37.7	37.9	40.6	40.9
	Fe	0.726	0.773	0.799	0.801	-94.2	-65.4	-88.3	-60.9
	Mn	0.646	0.758	0.705	0.787	-73.1	-56.3	-69.4	-53.1
	PM10	0.649	0.655	0.648	0.654	31.4	32.8	31.6	33
Heigham Holmes (Rural Background)	**Cu**	0.521	0.521	0.524	0.524	20.1	20.1	25.1	25.1
	Fe	0.426	0.426	0.467	0.467	-72.8	-72.8	-66.4	-66.4
	Mn	0.341	0.341	0.381	0.381	-111.4	-111.4	-106.6	-106.6
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Monkswood (Rural Background)	**Cu**	0.517	0.516	0.486	0.485	41.9	42.3	46.3	46.6
	Fe	0.538	0.675	0.621	0.701	-111.4	-82.5	-103.7	-76.4
	Mn	0.51	0.704	0.561	0.727	-92.6	-74.6	-87.3	-70.1
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
NO Birkenes II (Rural Background)	**Cu**	0.484	0.5	0.504	0.517	-58.3	-55.3	-52.2	-49.4
	Fe	0.298	0.435	0.348	0.44	-144	-54.8	-136.9	-51.1
	Mn	0.314	0.454	0.346	0.459	-167.6	-125.3	-164.9	-123.4
	PM10	0.756	0.758	0.756	0.758	31	35.1	31.2	35.2
PL Diabla Gora (Rural Background)	**Cu**	0.592	0.59	0.583	0.581	3.9	6	6.4	8.4
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	PM10	0.53	0.551	0.529	0.551	16.6	22.3	16.7	22.4
Revin (Rural Background)	**Cu**	0.543	0.544	0.549	0.55	-39.6	-39	-37.8	-37.2
	Fe	0.501	0.735	0.505	0.738	-102.8	-84.6	-101.1	-83.1
	Mn	0.592	0.638	0.596	0.642	-145.4	-132.7	-144.3	-131.7
	PM10	0.556	0.563	0.556	0.563	73.8	76.1	74	76.2
SI Iskrba (Rural Background)	**Cu**	0.091	0.083	0.088	0.081	-90.4	-86.1	-89.2	-84.9
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	PM10	0.381	0.489	0.381	0.489	19.3	31.4	19.4	31.5
SK Stara Lesna (Rural Background)	**Cu**	0.27	0.366	0.282	0.373	-76.3	-72.4	-74.1	-70.2
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	PM10	0.262	0.162	0.261	0.162	18.2	28.8	18.3	29
SK Starina (Rural Background)	**Cu**	0.06	0.07	0.061	0.07	-99.9	-95.2	-98.6	-93.9
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	PM10	0.186	0.123	0.185	0.123	39.3	50.2	39.4	50.3
SK Topolniky (Rural Background)	**Cu**	0.037	0.048	0.014	0.024	-14.8	-13.8	-11.7	-10.8
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

Station	Metal	R				MFB			
		Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM	Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM
	Mn	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	PM10	0.22	0.258	0.218	0.256	27.2	31.2	27.5	31.5
Wytham Wood (Rural Background)	**Cu**	0.704	0.704	0.693	0.692	39.5	39.8	43	43.2
	Fe	0.673	0.81	0.739	0.81	-75.5	-51	-68.9	-45.9
	Mn	0.6	0.738	0.647	0.749	-64.9	-49.3	-60.2	-45.3
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Yarner Wood (Rural Background)	**Cu**	0.88	0.881	0.886	0.887	-7.7	-6.3	-4.5	-3.1
	Fe	0.706	0.692	0.764	0.716	-131.1	-64.2	-126.9	-61.4
	Mn	0.736	0.753	0.762	0.766	-114.5	-71.1	-112.5	-69.4
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Barcelone (Urban Background)	**Cu**	0.469	0.469	0.475	0.475	-50.3	-50.3	-44	-44
	Fe	0.505	0.505	0.528	0.528	-142.6	-142.6	-133.8	-133.8
	Mn	0.281	0.281	0.298	0.298	-124	-124	-117	-117
	PM10	0.539	0.598	0.541	0.599	35.2	40.4	36.7	41.9
Belfast Centre (Urban Background)	**Cu**	0.704	0.704	0.705	0.705	-24.9	-24.9	-24.6	-24.6
	Fe	0.85	0.85	0.852	0.852	-140.3	-140.3	-139.8	-139.8
	Mn	0.808	0.808	0.812	0.812	-90.4	-90.4	-90	-90
	PM10	0.844	0.849	0.844	0.849	-20.9	-17.8	-20.8	-17.8
Cardiff Rumney (Urban Background)	**Cu**	0.328	0.329	0.337	0.337	-3.1	-3	2.1	2.2
	Fe	0.601	0.662	0.632	0.661	-137.2	-124.1	-128	-115.9
	Mn	0.331	0.411	0.368	0.419	-132.5	-125.3	-126.6	-119.7
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Chadwell St Mary (Urban Background)	**Cu**	0.578	0.578	0.561	0.561	1.1	1.2	6.1	6.2
	Fe	0.483	0.709	0.594	0.76	-123.1	-110.8	-114.7	-103.1
	Mn	0.398	0.652	0.46	0.683	-87.7	-79.4	-81	-73.1
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Dartford Bean (Urban Background)	**Cu**	0.545	0.545	0.519	0.519	20.2	20.3	26.1	26.1
	Fe	0.619	0.701	0.68	0.7	-103.4	-91	-91.5	-80.4
	Mn	0.422	0.533	0.486	0.57	-66.4	-58.5	-57.6	-50.4
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Grenoble 1 (Urban Background)	**Cu**	0.153	0.16	0.152	0.159	-36.6	-36.1	-36.3	-35.9
	Fe	0.31	0.299	0.308	0.298	-110.8	-88.1	-110.4	-87.8
	Mn	0.36	0.236	0.358	0.235	-104.9	-88.7	-104.6	-88.5
	PM10	0.495	0.52	0.494	0.52	7.1	14.3	7.2	14.4
Grenoble 2 (Urban Background)	**Cu**	0.372	0.377	0.372	0.376	-31	-30.4	-30.8	-30.2
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	0.35	0.276	0.351	0.276	-111.4	-87.6	-111.2	-87.4
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Lens (Urban Background)	**Cu**	0.467	0.471	0.463	0.467	-65.2	-64.9	-61.4	-61.1
	Fe	0.549	0.687	0.543	0.682	-116.1	-98.2	-111.5	-94.2
	Mn	0.622	0.707	0.621	0.705	-117.5	-106.5	-114.5	-103.8

Station	Metal	R				MFB			
		Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM	Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM
	PM10	0.711	0.718	0.712	0.718	29.1	31.3	29.6	31.7
London Westminster (Urban Background)	**Cu**	0.63	0.63	0.648	0.649	4.1	4.2	11.8	11.9
	Fe	0.568	0.659	0.64	0.689	-124.9	-117.7	-111	-104.5
	Mn	0.542	0.646	0.588	0.664	-69.9	-64.1	-56.7	-51.7
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Lyon (Urban Background)	**Cu**	0.685	0.684	0.68	0.679	-48.9	-48.6	-47.1	-46.9
	Fe	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	Mn	0.487	0.621	0.508	0.628	-86.4	-70.1	-84.4	-68.4
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Motherwell South (Urban Background)	**Cu**	-0.396	-0.396	-0.406	-0.406	11.3	11.5	12.7	12.9
	Fe	0.804	0.882	0.878	0.871	-110.8	-87.4	-108.2	-85.4
	Mn	0.777	0.937	0.83	0.939	-94.7	-80.1	-92.9	-78.5
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Nogent-sur-Oise (Urban Background)	**Cu**	0.499	0.5	0.496	0.498	-90.7	-90.5	-89.2	-89
	Fe	0.682	0.57	0.678	0.561	-130.2	-118	-128	-116.1
	Mn	0.465	0.369	0.461	0.367	-121.9	-111.7	-120.3	-110.3
	PM10	0.677	0.686	0.677	0.685	12.4	14.6	12.6	14.9
Redcar Normanby (Urban Background)	**Cu**	0.317	0.317	0.32	0.32	73.9	73.9	75.6	75.6
	Fe	0.372	0.372	0.455	0.455	-105	-105	-102.3	-102.3
	Mn	0.406	0.406	0.477	0.477	-107.2	-107.2	-105.4	-105.4
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Sheffield Centre (Urban Background)	**Cu**	0.384	0.384	0.362	0.361	-90.4	-90.2	-81.3	-81.1
	Fe	0.249	0.136	0.324	0.181	-168.7	-153.6	-160.6	-146.5
	Mn	-0.064	-0.198	-0.078	-0.169	-168.2	-160.9	-163.9	-156.9
	PM10	0.83	0.812	0.825	0.802	-12.4	-9.7	-10.7	-8
Sheffield Devonshire Green (Urban Background)	**Cu**	0.507	0.51	0.48	0.483	-89.5	-89.3	-84.7	-84.5
	Fe	0.597	0.467	0.484	0.444	-172.3	-160.2	-167.7	-155.9
	Mn	0.584	0.537	0.529	0.51	-166.4	-160.4	-163.9	-158
	PM10	0.856	0.866	0.854	0.864	-7.1	-5.4	-6.2	-4.5
Sheffield Tinsley (Urban Background)	**Cu**	0.5	0.5	0.476	0.476	-105.6	-105.5	-102.4	-102.3
	Fe	0.631	0.534	0.614	0.529	-173.1	-165.1	-170.1	-162.2
	Mn	0.09	0.112	0.074	0.097	-180.6	-177.8	-179.3	-176.6
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Swansea Coedgwilym (Urban Background)	**Cu**	0.378	0.379	0.386	0.387	-13.3	-13	-10.7	-10.4
	Fe	0.382	0.402	0.429	0.427	-143.6	-122.3	-140.1	-119.2
	Mn	0.42	0.447	0.448	0.466	-117.3	-103.7	-115	-101.5
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Walsall Centre (Urban Background)	**Cu**	0.337	0.338	0.392	0.392	-55.5	-55.4	-48.8	-48.7
	Fe	0.401	0.496	0.569	0.562	-134.7	-123.5	-125.3	-115.1
	Mn	0.372	0.42	0.512	0.505	-141.3	-135.1	-135.3	-129.5
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

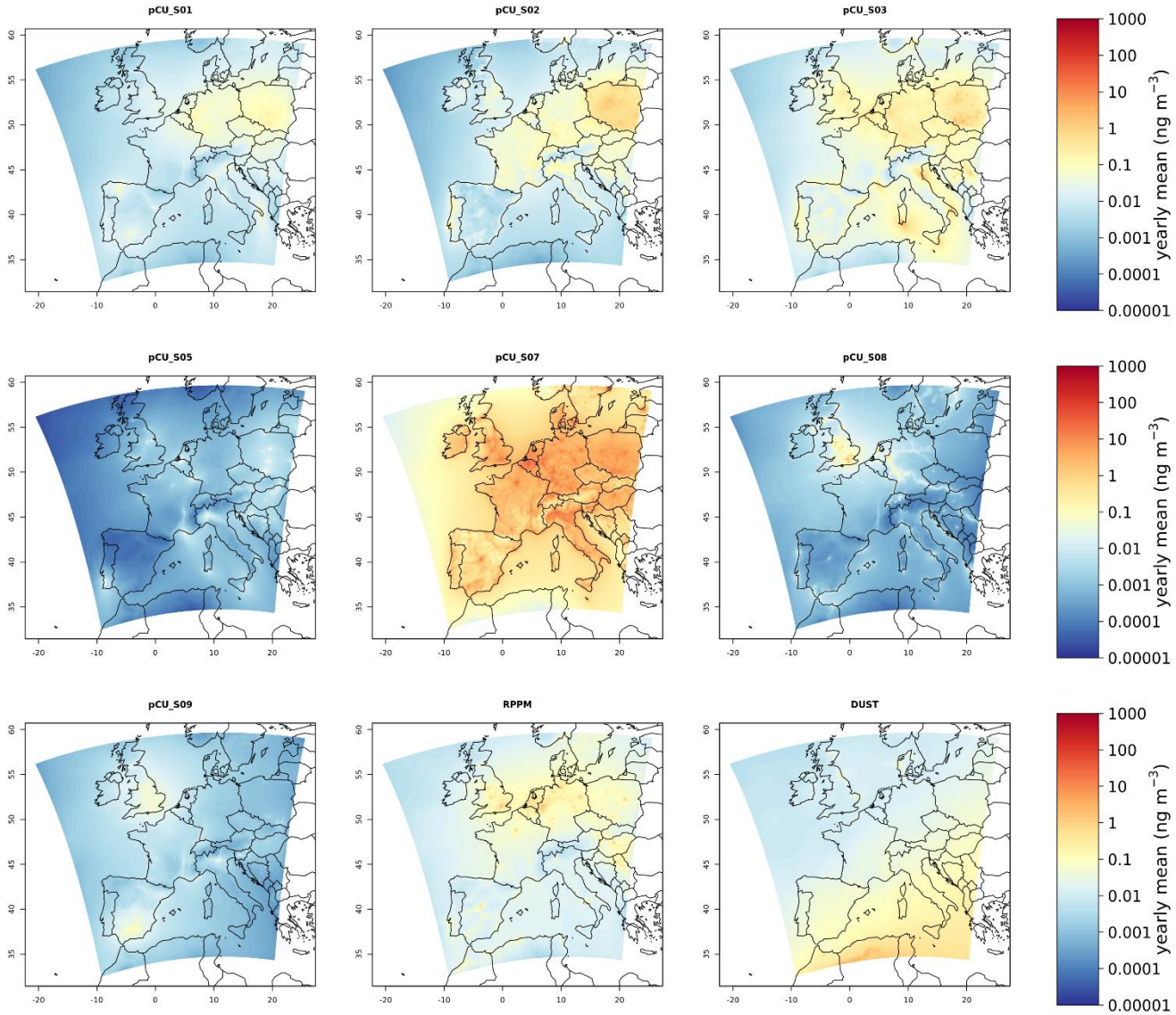
Station	Metal	R				MFB			
		Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM	Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM
Talence (Suburban Background)	**Cu**	-0.278	-0.276	-0.291	-0.289	54.3	54.6	55.9	56.1
	Fe	0.431	0.449	0.406	0.419	-163.5	-149.6	-162.2	-148.5
	Mn	0.441	0.498	0.442	0.486	-176.9	-171.5	-176.4	-171
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Redcar Dormanstown (Suburban Background)	**Cu**	0.349	0.352	0.353	0.355	-30.2	-30.1	-28.8	-28.8
	Fe	-0.245	0.438	-0.221	0.456	-111.7	-106	-110.6	-105
	Mn	-0.054	0.252	-0.037	0.267	-68.2	-63.4	-66.8	-62
	PM10	0.61	0.63	0.611	0.631	-20.3	-19.2	-20	-19
Pontardawe Tawe Terrace (Urban Industrial)	**Cu**	0.447	0.447	0.461	0.462	-64.7	-64.4	-62.4	-62.1
	Fe	0.411	0.493	0.441	0.507	-164.4	-147.3	-162	-145.2
	Mn	0.573	0.618	0.595	0.632	-148.8	-138.2	-147.3	-136.7
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Port Talbot Margam (Urban Industrial)	**Cu**	0.43	0.433	0.45	0.453	-101.3	-101	-99	-98.7
	Fe	-0.327	0.002	-0.164	0.04	-195.8	-193.4	-195.6	-193.1
	Mn	-0.352	-0.132	-0.279	-0.101	-190.3	-188.1	-190	-187.8
	PM10	-0.223	-0.201	-0.221	-0.198	-22.4	-20.6	-22.1	-20.3
Port-de-Bouc (Urban Industrial)	**Cu**	0.741	0.739	0.739	0.737	-34.8	-33.8	-33.6	-32.7
	Fe	-0.066	-0.095	-0.068	-0.096	-151.2	-120.7	-150.4	-120
	Mn	-0.095	-0.183	-0.096	-0.183	-116.9	-95.6	-116.3	-95.2
	PM10	0.633	0.608	0.633	0.608	20.9	26	21.1	26.1
Runcorn Weston Point (Urban Industrial)	**Cu**	0.566	0.567	0.588	0.589	3.6	3.7	7.5	7.6
	Fe	0.037	0.138	0.106	0.172	-125.3	-107.7	-118.9	-102.1
	Mn	0.051	0.131	0.099	0.161	-100.5	-88.8	-95.6	-84.3
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Scunthorpe Low Santon (Urban Industrial)	**Cu**	0.165	0.164	0.142	0.141	-26.1	-25.9	-23.5	-23.2
	Fe	-0.218	-0.166	-0.244	-0.174	-191.7	-187.7	-191.1	-187.2
	Mn	-0.313	-0.252	-0.306	-0.242	-193	-191.7	-192.8	-191.5
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Scunthorpe Town (Urban Industrial)	**Cu**	0.334	0.336	0.314	0.315	-28	-27.8	-25.3	-25
	Fe	0.207	0.274	0.218	0.269	-174.3	-165.1	-172.9	-163.7
	Mn	0.154	0.227	0.156	0.224	-175.7	-172	-175.1	-171.4
	PM10	0.543	0.55	0.543	0.551	16.2	17.9	16.5	18.2
Sheffield Brinsworth (Urban Industrial)	**Cu**	0.546	0.546	0.534	0.534	-67.4	-67.3	-62.6	-62.4
	Fe	0.6	0.45	0.617	0.452	-166.9	-155.1	-162.3	-150.9
	Mn	0.42	0.447	0.448	0.457	-175.2	-170.8	-173.4	-169
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Walsall Bilston Lane (Urban Industrial)	**Cu**	-0.238	-0.238	-0.258	-0.258	-142.2	-142.1	-138.4	-138.4
	Fe	0.583	0.437	0.531	0.421	-163.1	-153.2	-156.3	-146.8
	Mn	0.182	0.14	0.145	0.113	-162	-155.9	-157.1	-151.3
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Pontardawe Brecon Road	**Cu**	0.391	0.391	0.406	0.406	-72.2	-71.8	-70	-69.7

Station	Metal	R				MFB			
		Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM	Standard	Soil derived dust	UDPM	Soil derived dust & UDPM
(Suburban Industrial)	**Fe**	0.518	0.535	0.556	0.554	-167.6	-150.2	-165.6	-148.4
	Mn	0.511	0.578	0.536	0.593	-141.6	-128.8	-140	-127.3
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Cardiff Llandaff (Urban Traffic)	**Cu**	0.318	0.318	0.265	0.265	-121.9	-121.8	-117.7	-117.6
	Fe	0.352	0.468	0.293	0.379	-179.8	-174.1	-176.1	-170.6
	Mn	0.472	0.627	0.482	0.585	-157.3	-152.1	-153.4	-148.4
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
London Cromwell Road 2 (Urban Traffic)	**Cu**	0.359	0.359	0.304	0.304	-74	-74	-66.3	-66.3
	Fe	0.388	0.405	0.151	0.156	-158.1	-153.8	-147.1	-143.2
	Mn	0.44	0.481	0.307	0.32	-108.6	-104	-95.5	-91.6
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
London Marylebone Road (Urban Traffic)	**Cu**	0.154	0.154	0.321	0.322	-115.4	-115.4	-109.8	-109.8
	Fe	0.118	0.273	0.398	0.454	-174.6	-171.5	-168.3	-165.4
	Mn	0.322	0.459	0.515	0.594	-135.9	-132.1	-126.7	-123.2
	PM10	0.705	0.708	0.668	0.67	-16.6	-14.9	-12.1	-10.6
Manchester Wythenshawe (Urban Traffic)	**Cu**	0.546	0.546	0.561	0.561	-125.2	-125.2	-123.5	-123.5
	Fe	0.503	0.503	0.478	0.478	-178.9	-178.9	-177	-177
	Mn	0.459	0.459	0.44	0.44	-147.8	-147.8	-145.1	-145.1
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Roubaix (Urban Traffic)	**Cu**	0.618	0.618	0.615	0.615	-106.2	-106.1	-103.6	-103.5
	Fe	0.669	0.669	0.664	0.667	-147.4	-140.2	-144	-136.9
	Mn	0.582	0.642	0.584	0.641	-139.3	-134.7	-136.8	-132.2
	PM10	0.741	0.755	0.741	0.754	16.3	18.1	17.1	18.9
Strasbourg (Urban Traffic)	**Cu**	0.274	0.275	0.27	0.271	-76	-75.8	-75.3	-75.1
	Fe	0.271	0.346	0.267	0.343	-116.4	-104.2	-115.5	-103.4
	Mn	0.31	0.45	0.31	0.449	-85.5	-75.4	-84.7	-74.6
	PM10	0.616	0.651	0.615	0.65	39.8	43.1	40.1	43.3
Swansea Morriston (Urban Traffic)	**Cu**	0.465	0.465	0.451	0.451	-139	-139	-137.3	-137.3
	Fe	0.669	0.669	0.622	0.622	-181.8	-181.8	-180	-180
	Mn	0.684	0.684	0.681	0.681	-160.9	-160.9	-159.1	-159.1
	PM10	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

818 **Table 32: Statistical results for each station, each metal and with or without the adding of soil derived dust and UDPM;**
819 **for correlation, the highest value is bolded**

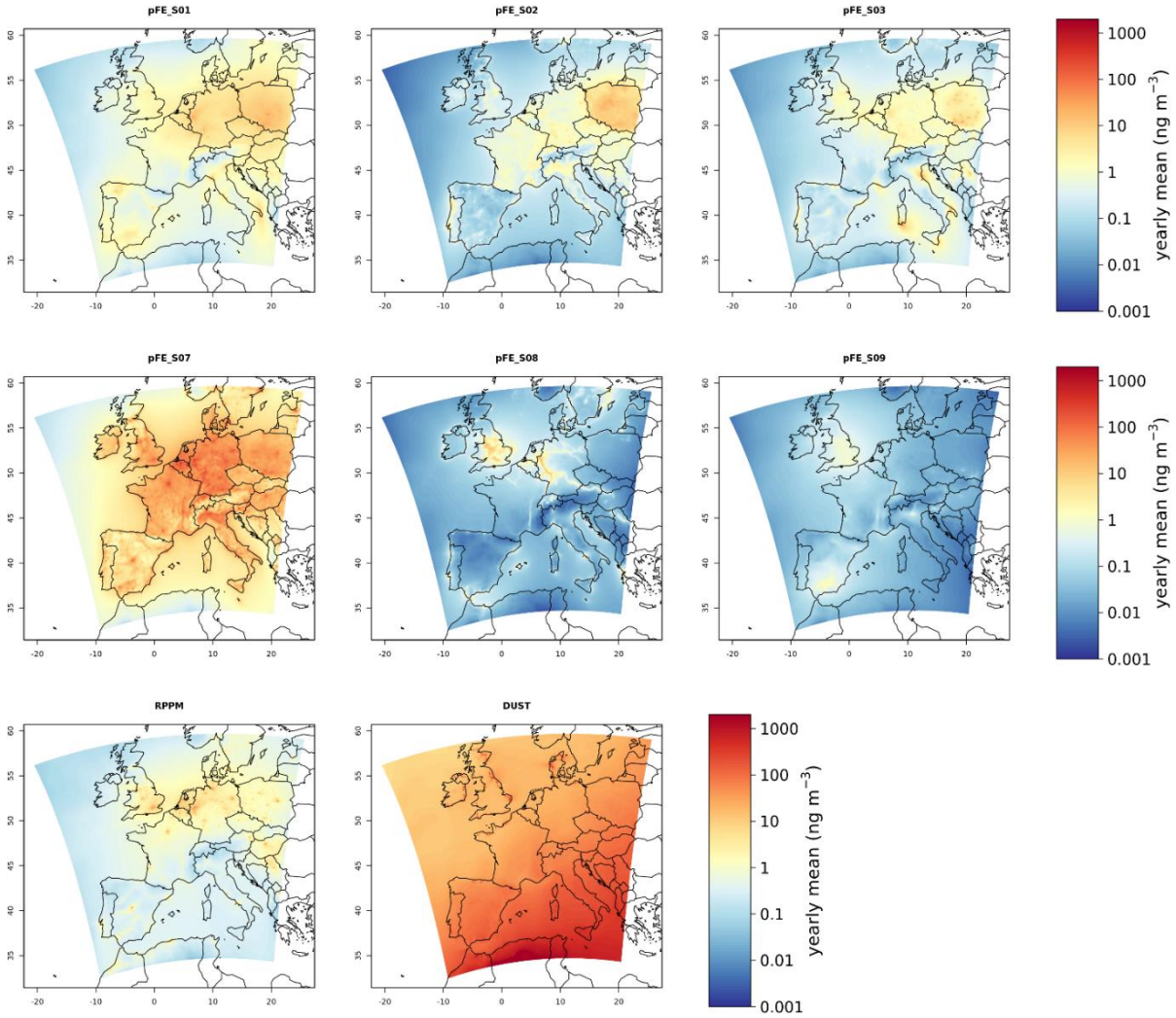
		Without dust	Min	Q1	Med	Q3	Max
With soil derived dust for coastal stations	**Cu**	*0.38*	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
	Fe	*0.42*	0.48	0.46	0.46	0.45	0.44
	Mn	*0.38*	0.43	0.43	0.43	0.42	0.41
Without soil derived dust for coastal stations	**Cu**	*0.38*	0.38	0.38	0.38	0.38	0.38
	Fe	*0.42*	0.5	0.49	0.49	0.49	0.48
	Mn	*0.38*	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45

820 **Table 33: Median of the correlation for each metal, with or without taking into account soil derived dust at coastal**
821 **sites and with different speciations of transition metals in the soil derived dust used.**



822

823 **Figure 36 : Annual mean simulated Cu concentrations [ng m^{-3}], average values over the period 2013-2014, for each**
824 **SNAP sector (S01 to S09) and from the soil derived dust and Urban Dust PM sources (UDPM). For these latter two**
825 **sources, results refer to the treatment applied in section 3.3. SNAP sectors with negligible emissions are not shown.**



826

827 **Figure 37: As for Figure 36, but for Fe concentrations.**

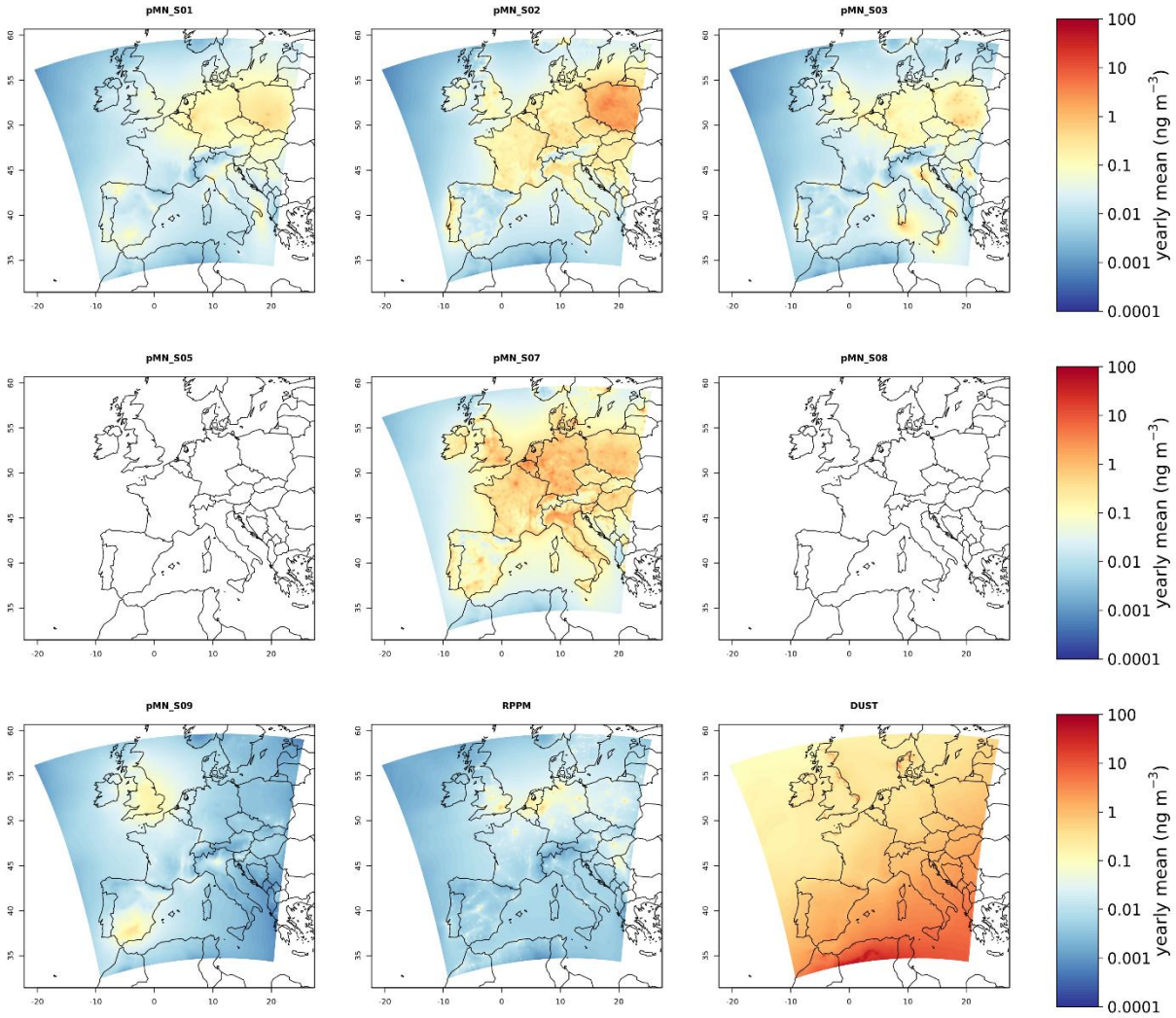


Figure 38: As for Figure 36, but for Mn concentrations.

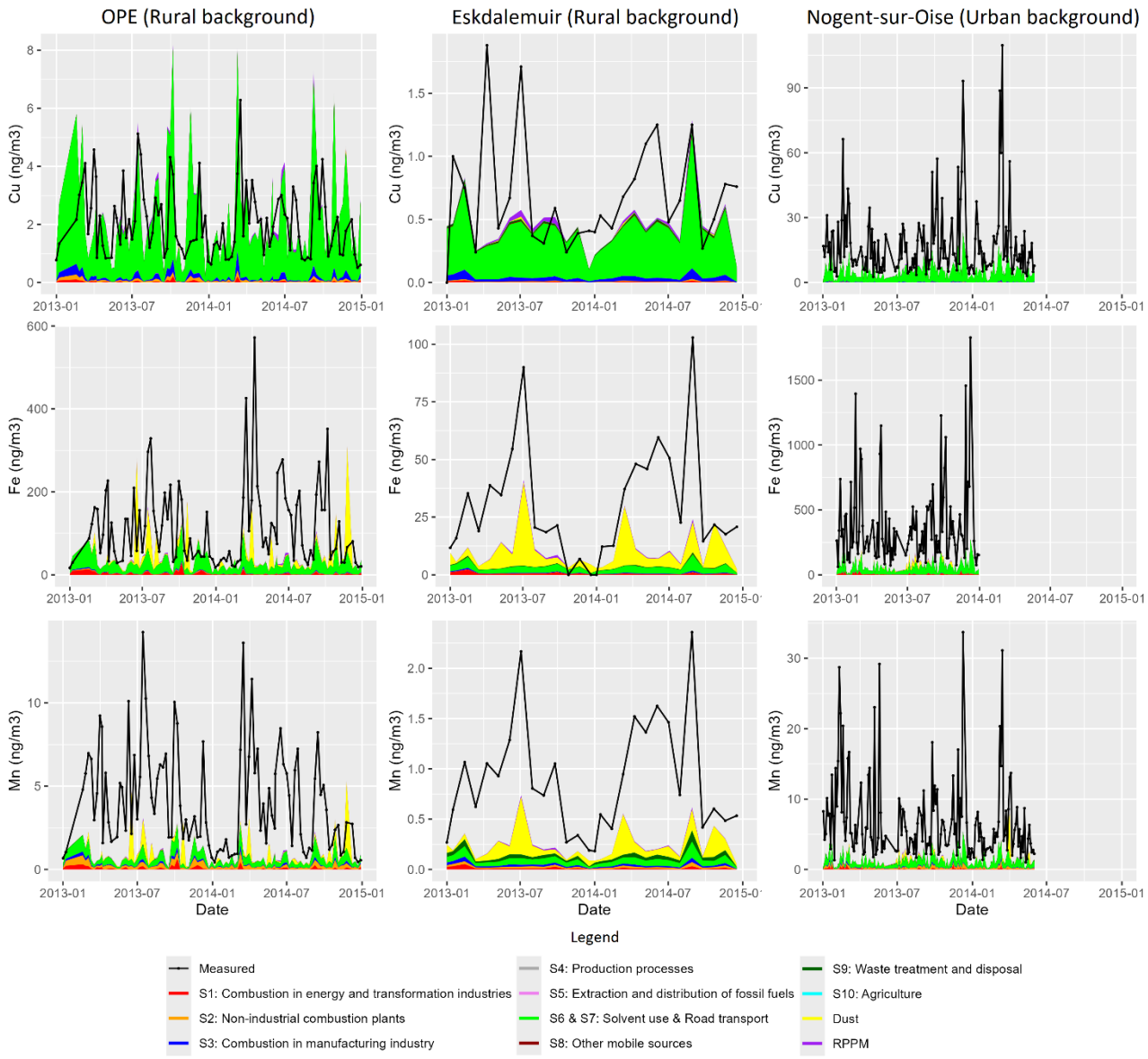


Figure 39: Measured (black line), and simulated for every SNAP or dynamic source (colored areas) concentrations for Cu (first line), Fe (second line) and Mn concentrations (third line), for the stations OPE (left column), Eskdalemuir (middle column) and Nogent-sur-Oise (right column).

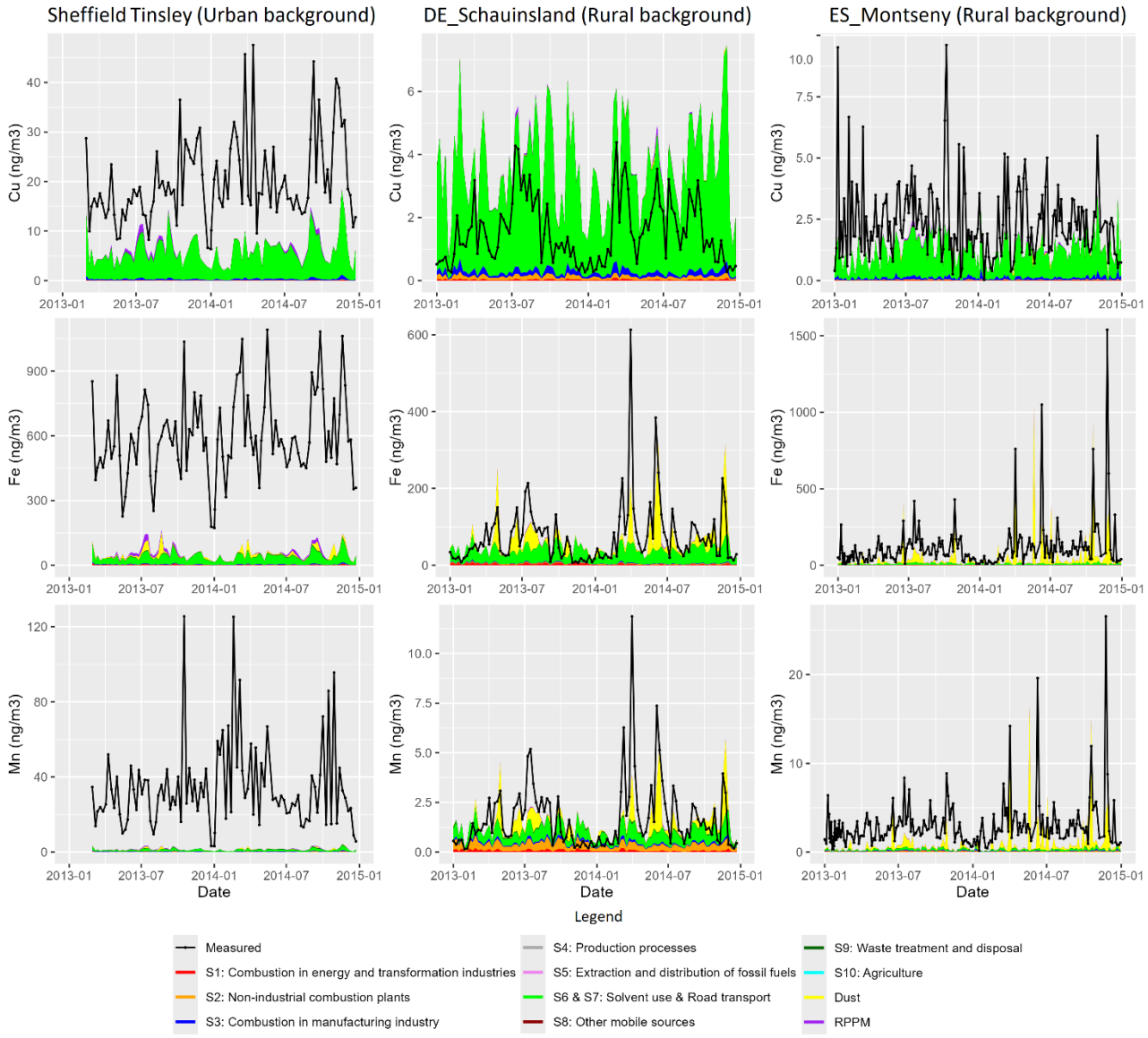
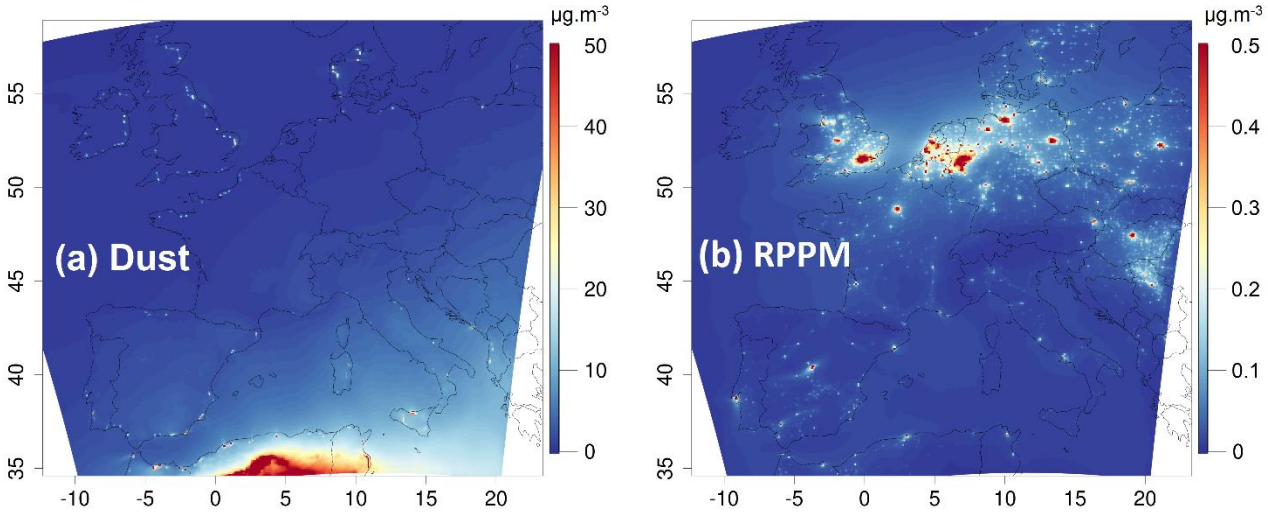


Figure 40: As for Figure 39, but for the stations Sheffield Tinsley (left column), Schauinsland (middle column) and Montseny (right column).



837

838 **Figure 41: Annual mean concentrations simulated concentrations for (a) soil derived dust and (b) UDPM, average**
839 **values over the period 2013-2014**

Chapitre 5 - Conclusions et perspectives

Certains métaux de transition présents dans l'aérosol atmosphérique ont la capacité de générer du stress oxydant dans l'organisme et impactent par ce biais la santé humaine. Ces métaux ne sont pour l'instant pas intégrés dans les modèles de chimie-transport, notamment utilisés pour la surveillance opérationnelle de la qualité de l'air. Dans ce manuscrit, nous avons commencé par faire un état des lieux des inventaires existants à l'échelle européenne de Cu, de Fe et de Mn. Celui de Cu disponible via EMEP s'est avéré incomplet et perfectible, et ceux de Fe et Mn étaient inexistants à l'échelle de l'Europe. En nous basant sur un ensemble de données provenant du Citepa, d'EMEP et sur la littérature, nous avons amélioré l'inventaire européen de Cu et nous avons créé un premier inventaire européen de Fe et de Mn. Cet inventaire a été construit en privilégiant certaines sources majeures : la combustion, l'abrasion routière, le ferroviaire, l'utilisation de lubrifiants dans les moteurs et l'incinération des déchets. Ensuite, nous avons construit une méthode simple pour spatialiser ces inventaires, en utilisant l'inventaire spatialisé de PM_{10} d'EMEP comme proxy. Ces inventaires spatialisés ont été utilisés en entrée du modèle de chimie-transport CHIMERE pour simuler les concentrations européennes de Cu, Fe et Mn. Pour ces simulations, nous avons fait plusieurs choix : un domaine centré sur l'Europe, un mode de taille grossier à l'émission basé sur la littérature et des conditions aux limites nulles. Ce travail a permis de réaliser une simulation du Cu, Fe et Mn intégrant les principales sources anthropiques et naturelles, ce qui est une première en Europe. Cette conclusion nous permettra, en étendant la discussion plus brève présentée dans les articles, de discuter la portée de ces résultats, mais aussi leurs limites, incertitudes et pistes d'améliorations.

Méthodologie de comblement/spatialisation

Tout d'abord, nous avons pu valider, autant que le permettaient les données à notre disposition, certains points de la méthodologie de spatialisation et de comblement de lacunes que nous avons mise en place. Le calcul d'un inventaire d'émission de Cu pour les pays qui n'en déclarent pas donne des résultats cohérents lorsque l'on compare les inventaires nationaux déclarés et les inventaires nationaux recalculés. De plus, bien que l'on ne dispose pas d'observations pour ces pays-là, on peut observer les stations proches des frontières. La station DE_Schauinsland, au sud-ouest de l'Allemagne et proche de la Suisse, montre un biais pour le Cu, mesuré avec le MFB (Mean Fractional Bias), assez proche de celui pour les PM_{10} (MFB de 84,4 % pour le Cu et de 78,8 % pour les PM_{10}), ce qui tend à montrer que les quantités émises régionalement sont bonnes. En revanche, pour l'Autriche, la station SK_Topolniky en Slovaquie montre un biais plus négatif pour le Cu que pour les PM_{10} (MFB de -14,8 % pour le Cu et 31,5 % pour les PM_{10}), ce qui peut s'expliquer autant par une sous-évaluation des émissions slovaques (déclarées) qu'autrichiennes (calculées). Vis-à-vis de l'ensemble des stations, bien qu'il soit compliqué de séparer le poids de la qualité de l'inventaire et de la spatialisation dans les résultats obtenus, les biais relativement proches de zéro pour le Cu pour la plupart des stations montrent que la spatialisation fonctionne, au moins partiellement. De plus, en perspective, la méthodologie développée de comblement des lacunes et de spatialisation serait

directement applicable aux autres métaux à la déclaration non obligatoire disponibles sur le site du CEIP, qui ne sont pas actuellement spatialisés : As, Cr, Ni, Se et Zn.

Correction des inventaires de Cu

Si l'on regarde les résultats des stations allemandes, on observe que la médiane des MFB est de 6,95 %. De la même manière, pour les stations britanniques, la médiane des MFB est de -8,2 % pour les stations urbaines et de 10,65 % pour les stations rurales. Ces biais proches de 0 tendent à valider la modification des émissions allemandes de freinage en se basant sur les facteurs d'émissions français, et la modification des émissions britanniques de freinage et de combustion d'huile moteur. Si l'on regarde les émissions pour l'année 2013, ces modifications ont fait diminuer les émissions allemandes de 35 %, et les émissions britanniques de 73 % par rapport aux émissions déclarées. L'utilisation des données déclarées aurait causé des biais positifs beaucoup plus importants. Il n'est pas possible, avec les résultats que nous avons, de valider ou d'invalider les modifications de l'inventaire de Cu pour l'Italie — en raison de l'absence d'observation en Italie — ou pour la France — en raison de la très faible augmentation des émissions.

Les faibles biais pour les stations de fond rural ou urbain montrent que l'inventaire de Cu développé dans le cadre de travail est globalement cohérent.

Biais et corrélation pour le Fe et le Mn

Enfin, bien que les biais pour le Fe et le Mn soient importants, leurs corrélations sont généralement aussi bonnes que celles du Cu pour les stations de fond rural et de fond urbain. Ceci montre que les sources principales envisagées de Fe et de Mn dans ce travail sont effectivement des sources importantes pour la modélisation de ces métaux. De plus, l'ajout des poussières minérales a permis d'expliquer partiellement les biais et d'augmenter la corrélation. Ceci permet de montrer que la source minérale est effectivement importante pour modéliser ces métaux.

La faiblesse la plus importante de ces résultats est les biais négatifs importants. Si les biais pour les stations trafic et industrielles étaient attendus compte tenu de la résolution spatiale et de la non-prise en compte des émissions liées aux procédés industriels, ceux pour les stations de fond rural et de fond urbain sont plus préoccupants. Pour le Fe, la médiane des MFB est à -105 % pour le rural, et -135 % pour l'urbain, ce qui correspond à respectivement 69 % et 81 % de « manque » de Fe pour ces milieux. Pour le Mn, ces médianes sont respectivement de -114 % et -111 %, donc entre 71 % et 73 % de « manque » de Mn. En première approche, cela signifie qu'il faudrait des émissions 3 à 5 fois plus élevées pour le Fe, et 3,5 fois plus élevées pour le Mn pour compléter ces biais. Cette différence de biais entre urbain et rural permet d'orienter la recherche d'une correction de l'inventaire. Pour le Fe, des biais plus importants en milieu urbain signifient que les sources manquantes doivent être plus marquées dans le milieu urbain. Pour le Mn, des biais équivalents peuvent indiquer qu'il manque autant de sources urbaines que rurales.

Vers des améliorations des inventaires développés

Ces sources manquantes peuvent notamment provenir d'une mauvaise prise en compte des sources déjà calculées. Parmi elles se trouve l'abrasion des freins. Les rapports Fe/Cu et Mn/Cu utilisés proviennent des guidebook EMEP et, comme mentionné plus tôt (cf. Chapitre 2 - 3.3.2.1), ces valeurs n'étaient pas sourcées. Pour rappel, ces rapports sont égaux à 4,1 pour le Fe et 4,8 10^{-2} pour le Mn. Or, de nombreux autres travaux peuvent nous orienter vers des valeurs différentes pour ces rapports. Par exemple, l'inventaire développé dans Kajino et al. (2020), qui utilise des spéciations provenant d'une base de données de l'EPA, obtient un ratio supérieur pour le Fe, à 9,6, et inférieur pour le Mn, à 3,6 10^{-2}. Si l'on regarde la base de données SPECIEUROPE, certains profils liés aux freins automobiles montrent des ratios Fe/Cu pouvant aller de 9,04 jusqu'à 68,8, et des ratios Mn/Cu allant de 2,4 10^{-2} jusqu'à 1,2 pour le Mn. Si l'on étudie les observations utilisées dans le cadre de cette thèse, on trouve pour les stations trafic un rapport moyen Fe/Cu de 23,6 et un rapport moyen Mn/Cu de 0,266, qui peuvent être comparés aux ratios dans les émissions françaises de trafic (F_RoadTransport + E_Solvents) de 6,19 pour Fe/Cu et 0,15 pour Mn/Cu. Ces différents exemples montrent que l'on peut légitimement douter des ratios utilisés provenant des guidebook EMEP, et qu'il est possible d'évaluer à nouveau ces émissions en prenant d'autres données de la littérature. La prise en compte des sources de procédés industriels pourrait également participer à l'amélioration des résultats, même si cette source est a priori seulement d'une importance locale autour de certains sites industriels.

Ces résultats s'expliquent également par un manque de détail dans les données utilisées. Comme cela a été noté précédemment (cf. Chapitre 2 - 3.2.2), certaines émissions de Cu sont mal déclarées. Seules la France et l'Allemagne déclarent des émissions pour les caténaires des trains, bien que le niveau d'électrification des lignes de train soit comparable pour d'autres pays[27]. De même, peu de pays prennent en compte le Cu provenant du lubrifiant des moteurs 4 temps. Cependant, ces deux sources — principalement la source ferroviaire — sont des sources conséquentes pour le Fe et le Mn, ce qui peut expliquer une partie des biais. Une démarche similaire à celle effectuée pour la modification des émissions allemandes, britanniques et italiennes, mais systématisée à l'ensemble des pays européens et destinée aux sources principales (abrasion des freins, huile moteur et abrasion des caténaires) pourrait permettre de résoudre en partie ce problème. Cependant, cela nécessiterait d'obtenir les données d'activité pour ces sources d'émission et ces pays.

En termes de priorité, une première amélioration de ces inventaires devrait s'intéresser à la modification des ratios Fe/Cu et Mn/Cu pour l'abrasion des freins, ainsi qu'à la prise en compte de la combustion d'huile moteur et de l'abrasion ferroviaire pour tous les pays européens, même en utilisant des données d'activité parcellaires. Une meilleure estimation de ces sources permettrait certainement d'expliquer une partie non négligeable des biais observés.

[27] Eurostat, *Electrified railway lines increased by 31% since 1990*, lien, dernière consultation : octobre 2025

Resuspension

De plus, alors que la resuspension peut augmenter les concentrations de PM_{10} de 17 % à 34 % sur les sites urbains d'après la littérature (Amato et al., 2014), notre simulation ne montre pas cette importance. En effet, il est probable qu'à l'heure actuelle la resuspension urbaine soit sous-estimée avec CHIMERE, et il serait intéressant de rajouter des paramétrisations prenant plus explicitement en compte la resuspension induite par le trafic routier, notamment en utilisant les flux de trafic des véhicules.

Conditions aux limites

La simulation a également été faite en utilisant des conditions aux limites nulles, car nous ne disposions pas alors d'informations suffisantes pour en définir. Cependant, Miyakawa et al. (2023) ont produit une simulation globale de Cu, de Fe et de Mn atmosphérique — dont les résultats ont été comparés aux nôtres dans le chapitre 3. Il serait possible d'utiliser les résultats de cette simulation, ou d'autres travaux similaires, comme condition aux limites, ce qui pourrait sensiblement améliorer la modélisation des métaux en Europe, notamment pour les sites de fond.

Taille des aérosols métalliques

Enfin, mieux prendre en compte la taille des particules de métaux pourrait permettre d'affiner les résultats, la taille d'un aérosol étant un facteur déterminant dans les mécanismes de transport et de dépôt, et donc pour estimer son temps de vie. En effet, les émissions se font dans un unique mode de taille, quelle que soit la source d'émission. Or, si l'on a des informations en quantité suffisante pour attribuer le Cu, le Fe et le Mn provenant de l'abrasion routière à un mode grossier (cf. Chapitre 1 - 4.2), on peut douter que des métaux provenant de la combustion d'huile moteur soient également émis sur ce mode. Par ailleurs, les sources liées à la combustion pour le Fe et surtout le Mn sont significatives et doivent être prises en compte. Il serait possible, en étudiant la littérature existante, de générer un mode d'émission spécifique par GNFR, et de potentiellement diminuer la taille des aérosols métalliques.

Perspectives : autres métaux

La méthode développée et appliquée ici permet, à partir de l'inventaire d'un métal réglementé, le Cu, d'obtenir l'inventaire de deux métaux non réglementés. Il est tout à fait possible de réutiliser les principes de cette méthode avec d'autres métaux, que ce soit ceux dont il existe déjà un inventaire estimé sur le site internet du CEIP, même parcellaire (Ni, Zn, Se, …) ou pour d'autres métaux pour lesquels cet inventaire n'existe pas (V, Co, …)

Perspectives : solubilité et modélisation du stress oxydant

Ce travail a été entrepris avec pour objectif à plus long terme la modélisation du PO des particules et du stress oxydant dans le poumon. Or, pour induire des réactions chimiques de type Fenton, que ce soit dans un milieu synthétique pour le calcul du PO ou à la surface d'un poumon, ces métaux doivent être solubles. La prise en compte de la solubilité est donc l'un des enjeux potentiels de la poursuite de ce travail. Une première approche pourrait être, en étudiant la littérature, d'attribuer des solubilités spécifiques à l'émission, selon la source. Une autre, plus évolutive et reprenant les travaux de Fang et al. (2017) consisterait à définir une solubilité variant selon le pH de l'aérosol et la concentration de sulfates, car la présence d'acidité et de sulfates favorisant la solubilité de nos trois métaux de transition (cf. Chapitre 1 - 4.2). Cette étude montre également un lien entre solubilité et taille d'un aérosol, ce qui renforce encore l'objectif d'une meilleure prise en compte de la taille des métaux. Cependant, la simulation de métaux solubles nécessiterait, pour pouvoir être évaluée, des mesures de métaux solubles, qui n'existent pas dans la base de données de surveillance de la pollution que nous avons collectée. Il serait donc nécessaire de pouvoir analyser de tels jeux de données. Outre son importance pour le PO et la chimie pulmonaire, l'analyse de la solubilité du Fe, Cu et Mn ouvrirait la voie aussi à la prise en compte de leur rôle fertilisant dans les écosystèmes lors de leur dépôt et de leur pourvoir en phase aqueuse nuageuse.

Bibliographie

Aas, W., Bohlin-Nizzetto, P., 2015. Heavy metals and POP measurements, 2013. [WWW Document]. NILU. URL https://nilu.com/publication/28385/ (accessed 10.16.25).

Aas, W., Pfaffhuber, K.A., Bohlin-Nizzetto, P., 2016. Heavy metals and POP measurements, 2014. [WWW Document]. NILU. URL https://nilu.com/publication/29304/ (accessed 10.16.25).

Abanades, S., Flamant, G., Gagnepain, B., Gauthier, D., 2002. Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. Waste Manag Res 20, 55–68. https://doi.org/10.1177/0734242X0202000107

ADEME, 2013. Improvement of the knowledge of the atmospheric emission from vehicles fires, Contribution of this source to the national emission inventory.

Alfaro, S.C., Gaudichet, A., Gomes, L., Maillé, M., 1997. Modeling the size distribution of a soil aerosol produced by sandblasting. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 102, 11239–11249. https://doi.org/10.1029/97JD00403

Alfaro, S.C., Gomes, L., 2001. Modeling mineral aerosol production by wind erosion: Emission intensities and aerosol size distributions in source areas. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 106, 18075–18084. https://doi.org/10.1029/2000JD900339

Amato, F., Cassee, F.R., Denier van der Gon, H.A.C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., Harrison, R.M., Jozwicka, M., Kelly, F.J., Moreno, T., Prevot, A.S.H., Schaap, M., Sunyer, J., Querol, X., 2014. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emissions. Journal of Hazardous Materials 275, 31–36. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.053

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

Argyropoulos, G., Manoli, E., Kouras, A., Samara, C., 2012. Concentrations and source apportionment of PM10 and associated major and trace elements in the Rhodes Island, Greece. Science of The Total Environment 432, 12–22. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.076

Baker, A.R., Jickells, T.D., 2006. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. Geophysical Research Letters 33. https://doi.org/10.1029/2006GL026557

Beekmann, M., Prévôt, A.S.H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S.N., Denier van der Gon, H. a. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Ghersi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q.J., Michoud, V., Slowik, J.G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J.L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., 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 15, 9577–9591. https://doi.org/10.5194/acp-15-9577-2015

Bell, M.L., Davis, D.L., Fletcher, T., 2004. A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: the role of influenza and pollution. Environmental Health Perspectives 112, 6–8. https://doi.org/10.1289/ehp.6539

Bernasconi, D., Caviglia, C., Destefanis, E., Agostino, A., Boero, R., Marinoni, N., Bonadiman, C., Pavese, A., 2022. Influence of speciation distribution and particle size on heavy metal leaching from MSWI fly ash. Waste Management 138, 318–327. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.12.008

Bessagnet, B., Menut, L., Aymoz, G., Chepfer, H., Vautard, R., 2008. Modeling dust emissions and transport within Europe: The Ukraine March 2007 event. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 113. https://doi.org/10.1029/2007JD009541

Birmili, W., Allen, A.G., Bary, F., Harrison, R.M., 2006. Trace Metal Concentrations and Water Solubility in Size-Fractionated Atmospheric Particles and Influence of Road Traffic. Environ. Sci. Technol. 40, 1144–1153. https://doi.org/10.1021/es0486925

Bogush, A., Stegemann, J.A., Wood, I., Roy, A., 2015. Element composition and mineralogical characterisation of air pollution control residue from UK energy-from-waste facilities. Waste Management 36, 119–129. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.11.017

Bogush, A.A., Stegemann, J.A., Roy, A., 2019. Changes in composition and lead speciation due to water washing of air pollution control residue from municipal waste incineration. Journal of Hazardous Materials 361, 187–199. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.051

Bukowiecki, N., Gehrig, R., Hill, M., Lienemann, P., Zwicky, C.N., Buchmann, B., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2007. Iron, manganese and copper emitted by cargo and passenger trains in Zürich (Switzerland): Size-segregated mass concentrations in ambient air. Atmospheric Environment 41, 878–889. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.045

Burkhardt, M., Rossi, L., Boller, M., 2008. Diffuse release of environmental hazards by railways. Desalination 226, 106–113. https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.02.102

Calzolai, G., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M., Giannoni, M., Becagli, S., Traversi, R., Marconi, M., Frosini, D., Severi, M., Udisti, R., di Sarra, A., Pace, G., Meloni, D., Bommarito, C., Monteleone, F., Anello, F., Sferlazzo, D.M., 2015. Characterization of PM_{10} sources in the central Mediterranean. Atmospheric Chemistry and Physics 15, 13939–13955. https://doi.org/10.5194/acp-15-13939-2015

Camredon, M., 2007. Développement d'un modèle déterministe pour la formation des aérosols organiques secondaires : application à la sensibilité du système AOS/COV/NOx (These de doctorat). Paris 12.

CEE-NU, 2024. Directives pour la communication des données d'émission et les projections des émissions au titre de la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance [WWW Document]. URL https://unece.org/sites/default/files/2025-05/ECE_EB.AIR_156_Add.3%20%28F%29.pdf (accessed 10.13.25).

Chang, C.-Y., Wang, C.-F., Mui, D.T., Chiang, H.-L., 2009. Application of methods (sequential extraction procedures and high-pressure digestion method) to fly ash particles to determine the element constituents: A case study for BCR 176. Journal of Hazardous Materials 163, 578–587. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.039

Cholakian, A., Beekmann, M., Colette, A., Coll, I., Siour, G., Sciare, J., Marchand, N., Couvidat, F., Pey, J., Gros, V., Sauvage, S., Michoud, V., Sellegri, K., Colomb, A., Sartelet, K., Langley DeWitt, H., Elser, M., Prévot, A.S.H., Szidat, S., Dulac, F., 2018. Simulation of fine organic aerosols in the western Mediterranean area during the ChArMEx 2013 summer campaign. Atmospheric Chemistry and Physics 18, 7287–7312. https://doi.org/10.5194/acp-18-7287-2018

Citepa (Ed.), 2025. Rapport Secten – Emissions de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques 1990-2024.

Coufalík, P., Matoušek, T., Křůmal, K., Vojtíšek-Lom, M., Beránek, V., Mikuška, P., 2019. Content of metals in emissions from gasoline, diesel, and alternative mixed biofuels. Environmental Science and Pollution Research 26, 29012–29019. https://doi.org/10.1007/s11356-019-06144-4

Couvidat, F., Bessagnet, B., Garcia-Vivanco, M., Real, E., Menut, L., Colette, A., 2018. Development of an inorganic and organic aerosol model (CHIMERE 2017*β* v1.0): seasonal and spatial evaluation over Europe. Geoscientific Model Development 11, 165–194. https://doi.org/10.5194/gmd-11-165-2018

Debry, E., Fahey, K., Sartelet, K., Sportisse, B., Tombette, M., 2007. Technical Note: A new SIze REsolved Aerosol Model (SIREAM). Atmospheric Chemistry and Physics 7, 1537–1547. https://doi.org/10.5194/acp-7-1537-2007

Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., Chaumerliac, N., 2005. Transition Metals in Atmospheric Liquid Phases: Sources, Reactivity, and Sensitive Parameters. Chem. Rev. 105, 3388–3431. https://doi.org/10.1021/cr040649c

Delmas, R., Megie, G., Peuch, V.H., 2005. Atmosphere physics and chemistry; Physique et chimie de l'atmosphere.

Desboeufs, K., Doussin, J.-F., 2018. Les particules atmospheriques.

Di Antonio, L., Di Biagio, C., Formenti, P., Gratien, A., Michoud, V., Cantrell, C., Bauville, A., Bergé, A., Cazaunau, M., Chevaillier, S., Cirtog, M., Coll, P., D'Anna, B., de Brito, J.F., De Haan, D.O., Dignum, J.R., Deshmukh, S., Favez, O., Flaud, P.-M., Gaimoz, C., Hawkins, L.N., Kammer, J., Language, B., Maisonneuve, F., Močnik, G., Perraudin, E., Petit, J.-E., Acharja, P., Poulain, L., Pouyes, P., Pronovost, E.D., Riffault, V., Roundtree, K.I., Shahin, M., Siour, G., Villenave, E., Zapf, P., Foret, G., Doussin, J.-F., Beekmann, M., 2025. Aerosol spectral optical properties in the Paris urban area and its peri-urban and forested surroundings during summer 2022 from ACROSS surface observations. Atmospheric Chemistry and Physics 25, 3161–3189. https://doi.org/10.5194/acp-25-3161-2025

Ebel, A., Friedrich, R., Rodhe, H., 1994. Tropospheric modelling and emission estimation: Generation of european emission data for episodes (genemis) project, eurotrac annual report 1993, part 5.

EMEP/EEA, 2025. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook : 1.A.3.b.vi-vii Road tyre and brake wear 2025 [WWW Document]. URL https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/emep-eea-guidebook-2023/part-b-sectoral-guidance-chapters/1-energy/1-a-combustion/1-a-3-b-vi (accessed 10.13.25).

EMEP/EEA, 2023a. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2023 [WWW Document]. URL https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/emep-eea-guidebook-2023 (accessed 10.13.25).

EMEP/EEA, 2023b. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook : 5.C.2 Open burning of waste 2023 [WWW Document]. URL https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/emep-eea-guidebook-2023/part-b-sectoral-guidance-chapters/5-waste/5-c-2-open-burning (accessed 10.13.25).

EMEP/EEA, 2023c. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook : 2.D.3.i, 2.G Other solvent and product use 2023 [WWW Document]. URL https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/emep-eea-guidebook-

2023/part-b-sectoral-guidance-chapters/2-industrial-processes-and-product-use/2-d-2-l-other/2-d-3-i-2 (accessed 10.13.25).

EMEP/EEA, 2023d. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook : 1.A.3.c Railways 2023 [WWW Document]. URL https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/emep-eea-guidebook-2023/part-b-sectoral-guidance-chapters/1-energy/1-a-combustion/1-a-3-c-railways-2023 (accessed 10.13.25).

EMEP/EEA, 2023e. EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook : 5. Waste 2023 [WWW Document]. URL https://www.eea.europa.eu/en/analysis/publications/emep-eea-guidebook-2023/part-b-sectoral-guidance-chapters/5-waste (accessed 10.13.25).

Fang, T., Guo, H., Zeng, L., Verma, V., Nenes, A., Weber, R.J., 2017. Highly Acidic Ambient Particles, Soluble Metals, and Oxidative Potential: A Link between Sulfate and Aerosol Toxicity. Environ. Sci. Technol. 51, 2611–2620. https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06151

Fang, T., Lakey, P.S.J., Weber, R.J., Shiraiwa, M., 2019. Oxidative Potential of Particulate Matter and Generation of Reactive Oxygen Species in Epithelial Lining Fluid. Environ. Sci. Technol. 53, 12784–12792. https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03823

Favez, O., Weber, S., Petit, J.-E., Alleman, L.Y., Albinet, A., Riffault, V., Chazeau, B., Amodeo, T., Salameh, D., Zhang, Y., Srivastava, D., Samaké, A., Aujay-Plouzeau, R., Papin, A., Bonnaire, N., Boullanger, C., Chatain, M., Chevrier, F., Detournay, A., Dominik-Sègue, M., Falhun, R., Garbin, C., Ghersi, V., Grignion, G., Levigoureux, G., Pontet, S., Rangognio, J., Zhang, S., Besombes, J.-L., Conil, S., Uzu, G., Savarino, J., Marchand, N., Gros, V., Marchand, C., Jaffrezo, J.-L., Leoz-Garziandia, E., 2021. Overview of the French Operational Network for In Situ Observation of PM Chemical Composition and Sources in Urban Environments (CARA Program). Atmosphere 12. https://doi.org/10.3390/atmos12020207

Fécan, F., Marticorena, B., Bergametti, G., 1999. Parameterization of the increase of the Aeolian erosion threshold wind friction velocity due to soil moisture for arid and semi-arid areas. Annales Geophysicae 17, 149–157. https://doi.org/10.1007/s00585-999-0149-7

Foret, G., Michoud, V., Kotthaus, S., Petit, J.-E., Baudic, A., Siour, G., Kim, Y., Doussin, J.-F., Dupont, J.-C., Formenti, P., Gaimoz, C., Ghersi, V., Gratien, A., Gros, V., Jaffrezo, J.-L., Haeffelin, M., Kreitz, M., Ravetta, F., Sartelet, K., Simon, L., Té, Y., Uzu, G., Zhang, S., Favez, O., Beekmann, M., 2022. The December 2016 extreme weather and particulate matter pollution episode in the Paris region (France). Atmospheric Environment 291, 119386. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119386

Fussell, J.C., Franklin, M., Green, D.C., Gustafsson, M., Harrison, R.M., Hicks, W., Kelly, F.J., Kishta, F., Miller, M.R., Mudway, I.S., Oroumiyeh, F., Selley, L., Wang, M., Zhu, Y., 2022. A Review of Road Traffic-Derived Non-Exhaust Particles: Emissions, Physicochemical Characteristics, Health Risks, and Mitigation Measures. Environ. Sci. Technol. 56, 6813–6835. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c01072

Gao, D., Ripley, S., Weichenthal, S., Godri Pollitt, K.J., 2020. Ambient particulate matter oxidative potential: Chemical determinants, associated health effects, and strategies for risk management. Free Radical Biology and Medicine 151, 7–25. https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.04.028

Gao, X., Li, W., Sun, X., Hao, Y., Sun, M., Yang, Y., Wu, G., Zhou, Y., 2024. The important role of nitrate in iron and manganese dissolution and sulfate formation in fine particles at a coastal site in Northern China. Science of The Total Environment 921, 170318. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170318

Gaubert, B., Coman, A., Foret, G., Meleux, F., Ung, A., Rouil, L., Ionescu, A., Candau, Y., Beekmann, M., 2014. Regional scale ozone data assimilation using an ensemble Kalman filter and the CHIMERE chemical transport model. Geoscientific Model Development 7, 283–302. https://doi.org/10.5194/gmd-7-283-2014

Ghosh, S., Cholakian, A., Mailler, S., Menut, L., 2025. Representing improved tropospheric ozone distribution over the Northern Hemisphere by including lightning NO_x emissions in CHIMERE. Atmospheric Chemistry and Physics 25, 6273–6297. https://doi.org/10.5194/acp-25-6273-2025

Gietl, J.K., Lawrence, R., Thorpe, A.J., Harrison, R.M., 2010. Identification of brake wear particles and derivation of a quantitative tracer for brake dust at a major road. Atmospheric Environment 44, 141–146. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.10.016

Grigoratos, T., Martini, G., 2015. Brake wear particle emissions: a review. Environmental Science and Pollution Research 22, 2491–2504. https://doi.org/10.1007/s11356-014-3696-8

He, Z.L., Yang, X.E., Stoffella, P.J., 2005. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. J Trace Elem Med Biol 19, 125–140. https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010

Hulskotte, J., Denier van der Gon, H., Visschedijk, A.J.H., Schaap, M., 2007. Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research 56, 223–31. https://doi.org/10.2166/wst.2007.456

Inness, A., Ades, M., Agustí-Panareda, A., Barré, J., Benedictow, A., Blechschmidt, A.-M., Dominguez, J.J., Engelen, R., Eskes, H., Flemming, J., Huijnen, V., Jones, L., Kipling, Z., Massart, S., Parrington, M., Peuch, V.-H., Razinger, M.,

Remy, S., Schulz, M., Suttie, M., 2019. The CAMS reanalysis of atmospheric composition. Atmospheric Chemistry and Physics 19, 3515–3556. https://doi.org/10.5194/acp-19-3515-2019

Ito, A., Miyakawa, T., 2023. Aerosol Iron from Metal Production as a Secondary Source of Bioaccessible Iron. Environ. Sci. Technol. 57, 4091–4100. https://doi.org/10.1021/acs.est.2c06472

Jandacka, D., Kovalova, D., Durcanska, D., Decky, M., 2021. Chemical composition, morphology, and distribution of particulate matter produced by road pavement abrasion using different types of aggregates and asphalt binder. Cogent Engineering 8, 1884325. https://doi.org/10.1080/23311916.2021.1884325

Joly, M., Peuch, V.-H., 2012. Objective classification of air quality monitoring sites over Europe. Atmospheric Environment 47, 111–123. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.025

Journet, E., Desboeufs, K.V., Caquineau, S., Colin, J.-L., 2008. Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility. Geophysical Research Letters 35. https://doi.org/10.1029/2007GL031589

Kajino, M., Hagino, H., Fujitani, Y., Morikawa, T., Fukui, T., Onishi, K., Okuda, T., Kajikawa, T., Igarashi, Y., 2020. Modeling Transition Metals in East Asia and Japan and Its Emission Sources. GeoHealth 4, e2020GH000259. https://doi.org/10.1029/2020GH000259

Kulmala, M., Laaksonen, A., Pirjola, L., 1998. Parameterizations for sulfuric acid/water nucleation rates. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 103, 8301–8307. https://doi.org/10.1029/97JD03718

LCSQA, 2017. Conception, implantation et suivi des stations françaises de surveillance de la qualité de l'air [WWW Document]. URL https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/imt-ld-ineris/guide-methodologique-stations-francaises-surveillance-qualite-air (accessed 10.13.25).

Lelieveld, S., Wilson, J., Dovrou, E., Mishra, A., Lakey, P.S.J., Shiraiwa, M., Pöschl, U., Berkemeier, T., 2021. Hydroxyl Radical Production by Air Pollutants in Epithelial Lining Fluid Governed by Interconversion and Scavenging of Reactive Oxygen Species. Environ. Sci. Technol. 55, 14069–14079. https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03875

Loosmore, G.A., 2003. Evaluation and development of models for resuspension of aerosols at short times after deposition. Atmospheric Environment 37, 639–647. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00902-0

Mailler, S., Menut, L., Khvorostyanov, D., Valari, M., Couvidat, F., Siour, G., Turquety, S., Briant, R., Tuccella, P., Bessagnet, B., Colette, A., Létinois, L., Markakis, K., Meleux, F., 2017. CHIMERE-2017: from urban to hemispheric chemistry-transport modeling. Geoscientific Model Development 10, 2397–2423. https://doi.org/10.5194/gmd-10-2397-2017

Marécal, V., Peuch, V.-H., Andersson, C., Andersson, S., Arteta, J., Beekmann, M., Benedictow, A., Bergström, R., Bessagnet, B., Cansado, A., Chéroux, F., Colette, A., Coman, A., Curier, R.L., Denier van der Gon, H. a. C., Drouin, A., Elbern, H., Emili, E., Engelen, R.J., Eskes, H.J., Foret, G., Friese, E., Gauss, M., Giannaros, C., Guth, J., Joly, M., Jaumouillé, E., Josse, B., Kadygrov, N., Kaiser, J.W., Krajsek, K., Kuenen, J., Kumar, U., Liora, N., Lopez, E., Malherbe, L., Martinez, I., Melas, D., Meleux, F., Menut, L., Moinat, P., Morales, T., Parmentier, J., Piacentini, A., Plu, M., Poupkou, A., Queguiner, S., Robertson, L., Rouïl, L., Schaap, M., Segers, A., Sofiev, M., Tarasson, L., Thomas, M., Timmermans, R., Valdebenito, Á., van Velthoven, P., van Versendaal, R., Vira, J., Ung, A., 2015. A regional air quality forecasting system over Europe: the MACC-II daily ensemble production. Geoscientific Model Development 8, 2777–2813. https://doi.org/10.5194/gmd-8-2777-2015

McConnell, J.R., Chellman, N.J., Plach, A., Wensman, S.M., Plunkett, G., Stohl, A., Smith, N.-K., Møllesøe Vinther, B., Dahl-Jensen, D., Steffensen, J.P., Fritzsche, D., Camara-Brugger, S.O., McDonald, B.T., Wilson, A.I., 2025. Pan-European atmospheric lead pollution, enhanced blood lead levels, and cognitive decline from Roman-era mining and smelting. Proceedings of the National Academy of Sciences 122, e2419630121. https://doi.org/10.1073/pnas.2419630121

McConnell, J.R., Wilson, A.I., Stohl, A., Arienzo, M.M., Chellman, N.J., Eckhardt, S., Thompson, E.M., Pollard, A.M., Steffensen, J.P., 2018. Lead pollution recorded in Greenland ice indicates European emissions tracked plagues, wars, and imperial expansion during antiquity. Proceedings of the National Academy of Sciences 115, 5726–5731. https://doi.org/10.1073/pnas.1721818115

Menut, L., Bessagnet, B., Briant, R., Cholakian, A., Couvidat, F., Mailler, S., Pennel, R., Siour, G., Tuccella, P., Turquety, S., Valari, M., 2021. The CHIMERE v2020r1 online chemistry-transport model. Geoscientific Model Development 14, 6781–6811. https://doi.org/10.5194/gmd-14-6781-2021

Menut, L., Goussebaile, A., Bessagnet, B., Khvorostiyanov, D., Ung, A., 2012. Impact of realistic hourly emissions profiles on air pollutants concentrations modelled with CHIMERE. Atmospheric Environment 49, 233–244. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.057

Menut, L., Schmechtig, C., Marticorena, B., 2005. Sensitivity of the Sandblasting Flux Calculations to the Soil Size Distribution Accuracy. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology - J ATMOS OCEAN TECHNOL 22. https://doi.org/10.1175/JTECH1825.1

Miyakawa, T., Ito, A., Zhu, C., Shimizu, A., Matsumoto, E., Mizuno, Y., Kanaya, Y., 2023. Trace elements in $PM_{2.5}$ aerosols in East Asian outflow in the spring of 2018: emission, transport, and source apportionment. Atmospheric Chemistry and Physics 23, 14609–14626. https://doi.org/10.5194/acp-23-14609-2023

Moreno, T., Pandolfi, M., Querol, X., Lavín, J., Alastuey, A., Viana, M., Gibbons, W., 2011. Manganese in the urban atmosphere: identifying anomalous concentrations and sources. Environmental Science and Pollution Research 18, 173–183. https://doi.org/10.1007/s11356-010-0353-8

Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., Gibbons, W., 2006. Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–Sahel Dust Corridor. Chemosphere 65, 261–270. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.02.052

NCEP, 2000. NCEP FNL Operational Model Global Tropospheric Analyses, continuing from July 1999. https://doi.org/10.5065/D6M043C6

Nenes, A., Pandis, S.N., Pilinis, C., 1998. ISORROPIA: A New Thermodynamic Equilibrium Model for Multiphase Multicomponent Inorganic Aerosols. Aquatic Geochemistry 4, 123–152. https://doi.org/10.1023/A:1009604003981

Nicula, E.-A., Soporan, V., Ilea, P., Imre-Lucaci, F., Soporan, B., Bere, P., Nemes, O., 2012. Characterisation of generated ash from hazardous waste incineration. Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia 57, 147–156.

Pankow, J.F., 1994. An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. Atmospheric Environment 28, 189–193. https://doi.org/10.1016/1352-2310(94)90094-9

Park, M., Joo, H.S., Lee, K., Jang, M., Kim, S.D., Kim, I., Borlaza, L.J.S., Lim, H., Shin, H., Chung, K.H., Choi, Y.-H., Park, S.G., Bae, M.-S., Lee, J., Song, H., Park, K., 2018. Differential toxicities of fine particulate matters from various sources. Scientific Reports 8, 17007. https://doi.org/10.1038/s41598-018-35398-0

Pernigotti, D., Belis, C.A., Spanò, L., 2016. SPECIEUROPE: The European data base for PM source profiles. Atmospheric Pollution Research 7, 307–314. https://doi.org/10.1016/j.apr.2015.10.007

Pizzino, G., Irrera, N., Cucinotta, M., Pallio, G., Mannino, F., Arcoraci, V., Squadrito, F., Altavilla, D., Bitto, A., 2017. Oxidative Stress: Harms and Benefits for Human Health. Oxid Med Cell Longev 2017, 8416763. https://doi.org/10.1155/2017/8416763

Pun, B.K., Seigneur, C., Lohman, K., 2006. Modeling secondary organic aerosol formation via multiphase partitioning with molecular data. Environ Sci Technol 40, 4722–4731. https://doi.org/10.1021/es0522736

Raclavská, H., Corsaro, A., Hartmann-Koval, S., Juchelková, D., 2017. Enrichment and distribution of 24 elements within the sub-sieve particle size distribution ranges of fly ash from wastes incinerator plants. Journal of Environmental Management 203, 1169–1177. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.073

Rathod, S.D., Hamilton, D.S., Mahowald, N.M., Klimont, Z., Corbett, J.J., Bond, T.C., 2020. A Mineralogy-Based Anthropogenic Combustion-Iron Emission Inventory. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 125, e2019JD032114. https://doi.org/10.1029/2019JD032114

Rouil, L., Honoré, C., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Malherbe, L., Meleux, F., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H., Poisson, N., 2009. Prev'air: An Operational Forecasting and Mapping System for Air Quality in Europe. Bulletin of the American Meteorological Society 90, 73–84. https://doi.org/10.1175/2008BAMS2390.1

Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2016. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, Third edition. ed. John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.

Shahpoury, P., Zhang, Z.W., Arangio, A., Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E., Harner, T., Nenes, A., 2021. The influence of chemical composition, aerosol acidity, and metal dissolution on the oxidative potential of fine particulate matter and redox potential of the lung lining fluid. Environment International 148, 106343. https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106343

Shao, Y., Lu, H., 2000. A simple expression for wind erosion threshold friction velocity. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 105, 22437–22443. https://doi.org/10.1029/2000JD900304

Shi, Z., Krom, M.D., Jickells, T.D., Bonneville, S., Carslaw, K.S., Mihalopoulos, N., Baker, A.R., Benning, L.G., 2012. Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review. Aeolian Research 5, 21–42. https://doi.org/10.1016/j.aeolia.2012.03.001

Shiraiwa, M., Ueda, K., Pozzer, A., Lammel, G., Kampf, C.J., Fushimi, A., Enami, S., Arangio, A.M., Fröhlich-Nowoisky, J., Fujitani, Y., Furuyama, A., Lakey, P.S.J., Lelieveld, J., Lucas, K., Morino, Y., Pöschl, U., Takahama, S., Takami, A., Tong, H., Weber, B., Yoshino, A., Sato, K., 2017. Aerosol Health Effects from Molecular to Global Scales. Environ. Sci. Technol. 51, 13545–13567. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04417

Siour, G., 2012. Modélisation et évaluation de l'impact multi-échelles des mégapoles européennes (These de doctorat). Paris Est.

Skamarock, A.W., Klemp, A.J., Dudhia, A.J., Gill, A.D.O., Barker, A.D., Duda, A.M.G., Huang, A.X.-Y., Wang, A.W., Powers, A.J.G., Division (MMM), C.U.C.F.A.R. (UCAR):National C. for A.R. (NCAR):NCAR E.S.L. (NESL):Mesoscale and

M.M., 2008. A Description of the Advanced Research WRF Version 3. University Corporation for Atmospheric Research.

Terrenoire, E., Bessagnet, B., Rouïl, L., Tognet, F., Pirovano, G., Létinois, L., Beauchamp, M., Colette, A., Thunis, P., Amann, M., Menut, L., 2015. High-resolution air quality simulation over Europe with the chemistry transport model CHIMERE. Geoscientific Model Development 8, 21–42. https://doi.org/10.5194/gmd-8-21-2015

Turn, S.Q., Jenkins, B.M., Chow, J.C., Pritchett, L.C., Campbell, D., Cahill, T., Whalen, S.A., 1997. Elemental characterization of particulate matter emitted from biomass burning: Wind tunnel derived source profiles for herbaceous and wood fuels. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 102, 3683–3699. https://doi.org/10.1029/96JD02979

Ullrich, B., Wankmüller, R., Schindlbacher, S., 2023. Inventory Review 2023 Review of emission data reported under the LRTAP Convention.

US EPA, O., 2020. AP 42, Fifth Edition, Volume I Chapter 2: Solid Waste Disposal [WWW Document]. URL https://www.epa.gov/air-emissions-factors-and-quantification/ap-42-fifth-edition-volume-i-chapter-2-solid-waste-0 (accessed 10.13.25).

Vida, M., Foret, G., Siour, G., Jaffrezo, J.-L., Favez, O., Cholakian, A., Cozic, J., Dupont, H., Gille, G., Oppo, S., Zhang, S., Francony, F., Pallares, C., Conil, S., Uzu, G., Beekmann, M., 2025. Modelling oxidative potential of atmospheric particle: A 2-year study over France. Science of The Total Environment 967, 178813. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2025.178813

Wang, R., Balkanski, Y., Boucher, O., Bopp, L., Chappell, A., Ciais, P., Hauglustaine, D., Peñuelas, J., Tao, S., 2015. Sources, transport and deposition of iron in the global atmosphere. Atmospheric Chemistry and Physics 15, 6247–6270. https://doi.org/10.5194/acp-15-6247-2015

Watson, J., Chow, J., Chen, L.-W.A., Wang, X., 2010. Measurement system evaluation for fugitive dust emissions detection and quantification.

Weber, S., Hoffmann, P., Ensling, J., Dedik, A.N., Weinbruch, S., Miehe, G., Gütlich, P., Ortner, H.M., 2000. CHARACTERIZATION OF IRON COMPOUNDS FROM URBAN AND RURAL AEROSOL SOURCES. Journal of Aerosol Science 31, 987–997. https://doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00564-9

Williams, K.R., Braysher, E.C., Cheong, J.H.L., Robins, C.C., Kantilal, V., Butterfield, D.M., Lilley, A., Bradshaw, C., Brown, A.S., Brown, R.J.C., 2024. Annual Report for 2023 on the UK Heavy Metals Monitoring Network [WWW Document]. URL https://doi.org/10.47120/npl.ENV55 (accessed 8.28.24).

Xu, J.-W., Martin, R.V., Henderson, B.H., Meng, J., Öztaner, Y.B., Hand, J.L., Hakami, A., Strum, M., Phillips, S.B., 2019. Simulation of airborne trace metals in fine particulate matter over North America. Atmospheric Environment 214, 116883. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116883

Zhang, Q.J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A.S.H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H. a. C., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S.N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C., Perrussel, O., 2013. Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model. Atmospheric Chemistry and Physics 13, 5767–5790. https://doi.org/10.5194/acp-13-5767-2013

Zhou, J., Wu, S., Pan, Y., Zhang, L., Cao, Z., Zhang, X., Yonemochi, S., Hosono, S., Wang, Y., Oh, K., Qian, G., 2015. Enrichment of heavy metals in fine particles of municipal solid waste incinerator (MSWI) fly ash and associated health risk. Waste Management 43, 239–246. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.026

Note : les références citées dans le chapitre 3 sont présentées dans la section References *du chapitre 3 ; de même, les références citées dans le chapitre 4 sont présentées dans la section* References *du chapitre 4.*

Annexes

SNAP	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*
010100	1A1a	A_PublicPower	040630	2H1	B_Industry	100513	3B4h	K_AgriLivestock
010101	1A1a	A_PublicPower	040631	2L	B_Industry	100514	3B4a	K_AgriLivestock
010102	1A1a	A_PublicPower	040801	2J	B_Industry	100515	3B4h	K_AgriLivestock
010103a	1A1a	A_PublicPower	040802	2J	B_Industry	100516	3B4h	K_AgriLivestock
010103b	1A1a	A_PublicPower	040803	2J	B_Industry	100000	3I	L_AgriOther
010104	1A1a	A_PublicPower	040804	2J	B_Industry	100101	3Da1	L_AgriOther
010105	1A1a	A_PublicPower	040805	2J	B_Industry	100102	3Da1	L_AgriOther
010106	1A1a	A_PublicPower	040806	2J	B_Industry	100103	3Da1	L_AgriOther
010200	1A1a	A_PublicPower	040900	2A5c	B_Industry	100104	3Da1	L_AgriOther
010201	1A1a	A_PublicPower	060502	2K	B_Industry	100105	3Da1	L_AgriOther
010202	1A1a	A_PublicPower	060503	2L	B_Industry	100106	3Da1	L_AgriOther
010203a	1A1a	A_PublicPower	060504	2K	B_Industry	100201	3De	L_AgriOther
010203b	1A1a	A_PublicPower	060505	2K	B_Industry	100202	3De	L_AgriOther
010204	1A1a	A_PublicPower	060506	2L	B_Industry	100203	3De	L_AgriOther
010205	1A1a	A_PublicPower	060507	2K	B_Industry	100204	3De	L_AgriOther
010300	1A1b	B_Industry	060509	2K	B_Industry	100205	3De	L_AgriOther
010301	1A1b	B_Industry	020101	1A4ai	C_OtherStationaryComb	100206	3De	L_AgriOther
010302	1A1b	B_Industry	020101	1A5a	C_OtherStationaryComb	100207	3Da3	L_AgriOther
010303a	1A1b	B_Industry	020102	1A4ai	C_OtherStationaryComb	100207	3Da4	L_AgriOther
010303b	1A1b	B_Industry	020102	1A5a	C_OtherStationaryComb	100208	3Db	L_AgriOther
010304	1A1b	B_Industry	020103a	1A4ai	C_OtherStationaryComb	100301	3F	L_AgriOther
010305	1A1b	B_Industry	020103a	1A5a	C_OtherStationaryComb	100302	3F	L_AgriOther
010306	1A1b	B_Industry	020103b	1A4ai	C_OtherStationaryComb	100303	3F	L_AgriOther
010400	1A1c	B_Industry	020103b	1A5a	C_OtherStationaryComb	100304	3F	L_AgriOther
010401	1A1c	B_Industry	020104	1A4ai	C_OtherStationaryComb	100305	3F	L_AgriOther
010402	1A1c	B_Industry	020104	1A5a	C_OtherStationaryComb	100600	3Df	L_AgriOther
010403a	1A1c	B_Industry	020105	1A4ai	C_OtherStationaryComb	100601	3Df	L_AgriOther
010403b	1A1c	B_Industry	020105	1A5a	C_OtherStationaryComb	100602	3Df	L_AgriOther
010404	1A1c	B_Industry	020106	1A4ai	C_OtherStationaryComb	100603	3Df	L_AgriOther
010405	1A1c	B_Industry	020106	1A5a	C_OtherStationaryComb	100604	3Df	L_AgriOther
010406	1A1c	B_Industry	020200	1A4bi	C_OtherStationaryComb	100700	3De	L_AgriOther
010407	1A1c	B_Industry	020201	1A4bi	C_OtherStationaryComb	100901	3Dc	L_AgriOther
010500	1A1c	B_Industry	020202a	1A4bi	C_OtherStationaryComb	100902	3Dc	L_AgriOther
010501	1A1c	B_Industry	020202b	1A4bi	C_OtherStationaryComb	100903	3Dc	L_AgriOther
010502	1A1c	B_Industry	020203	1A4bi	C_OtherStationaryComb	100904	3Dc	L_AgriOther
010503a	1A1c	B_Industry	020204	1A4bi	C_OtherStationaryComb	100905	3Da2a	L_AgriOther
010503b	1A1c	B_Industry	020205	1A4bi	C_OtherStationaryComb	100906	3Da2b	L_AgriOther
010504	1A1c	B_Industry	020300	1A4ci	C_OtherStationaryComb	100907	3Da2c	L_AgriOther
010505	1A1c	B_Industry	020301	1A4ci	C_OtherStationaryComb	101000	3Dc	L_AgriOther
030101	1A2a	B_Industry	020302a	1A4ci	C_OtherStationaryComb	101100	3Dd	L_AgriOther
030101	1A2b	B_Industry	020302b	1A4ci	C_OtherStationaryComb	110000	11C	N_Natural
030101	1A2c	B_Industry	020303	1A4ci	C_OtherStationaryComb	110100	11C	N_Natural
030101	1A2d	B_Industry	020304	1A4ci	C_OtherStationaryComb	110104	11C	N_Natural
030101	1A2e	B_Industry	020305	1A4ci	C_OtherStationaryComb	110105	11C	N_Natural
030101	1A2f	B_Industry	11000	1A3	C_OtherStationaryComb	110106	11C	N_Natural
030101	1A2gviii	B_Industry	040100	1B2aiv	D_Fugitive	110107	11C	N_Natural
030102	1A2a	B_Industry	040101	1B2aiv	D_Fugitive	110108	11C	N_Natural
030102	1A2b	B_Industry	040102	1B2aiv	D_Fugitive	110109	11C	N_Natural
030102	1A2c	B_Industry	040103	1B2aiv	D_Fugitive	110110	11C	N_Natural
030102	1A2d	B_Industry	040104	1B2aiv	D_Fugitive	110111	11C	N_Natural
030102	1A2e	B_Industry	040105	1B2aiv	D_Fugitive	110115	11C	N_Natural

SNAP	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*
030102	1A2f	B_Industry	040201	1B1b	D_Fugitive	110116	11C	N_Natural
030102	1A2gviii	B_Industry	040204	1B1b	D_Fugitive	110117	11C	N_Natural
030103a	1A2a	B_Industry	050100	1B1a	D_Fugitive	110200	11C	N_Natural
030103a	1A2b	B_Industry	050101	1B1a	D_Fugitive	110204	11C	N_Natural
030103a	1A2c	B_Industry	050102	1B1a	D_Fugitive	110205	11C	N_Natural
030103a	1A2d	B_Industry	050103	1B1a	D_Fugitive	110206	11C	N_Natural
030103a	1A2e	B_Industry	050121	1B1c	D_Fugitive	110207	11C	N_Natural
030103a	1A2f	B_Industry	050200	1B2ai	D_Fugitive	110208	11C	N_Natural
030103a	1A2gviii	B_Industry	050201	1B2ai	D_Fugitive	110209	11C	N_Natural
030103b	1A2a	B_Industry	050202	1B2ai	D_Fugitive	110210	11C	N_Natural
030103b	1A2b	B_Industry	050300	1B2b	D_Fugitive	110211	11C	N_Natural
030103b	1A2c	B_Industry	050301	1B2b	D_Fugitive	110212	11C	N_Natural
030103b	1A2d	B_Industry	050302	1B2b	D_Fugitive	110215	11C	N_Natural
030103b	1A2e	B_Industry	050303	1B2b	D_Fugitive	110216	11C	N_Natural
030103b	1A2f	B_Industry	050400	1B2av	D_Fugitive	110300	11B	N_Natural
030103b	1A2gviii	B_Industry	050401	1B2av	D_Fugitive	110301	11B	N_Natural
030104	1A2a	B_Industry	050402	1B2av	D_Fugitive	110302	11B	N_Natural
030104	1A2b	B_Industry	050500	1B2av	D_Fugitive	110400	11C	N_Natural
030104	1A2c	B_Industry	050501	1B2av	D_Fugitive	110401	11C	N_Natural
030104	1A2d	B_Industry	050502	1B2av	D_Fugitive	110402	11C	N_Natural
030104	1A2e	B_Industry	050503	1B2av	D_Fugitive	110403	11C	N_Natural
030104	1A2f	B_Industry	050600	1B2b	D_Fugitive	110404	11C	N_Natural
030104	1A2gviii	B_Industry	050601	1B2b	D_Fugitive	110405	11C	N_Natural
030105	1A2a	B_Industry	050603	1B2b	D_Fugitive	110500	11C	N_Natural
030105	1A2b	B_Industry	050700	1B2d	D_Fugitive	110501	11C	N_Natural
030105	1A2c	B_Industry	090203	1B2c	D_Fugitive	110502	11C	N_Natural
030105	1A2d	B_Industry	090206	1B2c	D_Fugitive	110503	11C	N_Natural
030105	1A2e	B_Industry	060101	2D3d	E_Solvents	110504	11C	N_Natural
030105	1A2f	B_Industry	060102	2D3d	E_Solvents	110505	11C	N_Natural
030105	1A2gviii	B_Industry	060103	2D3d	E_Solvents	110506	11C	N_Natural
030106	1A2a	B_Industry	060104	2D3d	E_Solvents	110600	11C	N_Natural
030106	1A2b	B_Industry	060105	2D3d	E_Solvents	110601	11C	N_Natural
030106	1A2c	B_Industry	060106	2D3d	E_Solvents	110602	11C	N_Natural
030106	1A2d	B_Industry	060107	2D3d	E_Solvents	110603	11C	N_Natural
030106	1A2e	B_Industry	060108	2D3d	E_Solvents	110604	11C	N_Natural
030106	1A2f	B_Industry	060109	2D3d	E_Solvents	110605	11C	N_Natural
030106	1A2gviii	B_Industry	060201	2D3e	E_Solvents	110606	11C	N_Natural
030203	1A2a	B_Industry	060202	2D3f	E_Solvents	110607	11C	N_Natural
030204	1A2gviii	B_Industry	060203	2D3e	E_Solvents	110700	11C	N_Natural
030205	1A2gviii	B_Industry	060204	2D3e	E_Solvents	110701	11C	N_Natural
030301	1A2a	B_Industry	060300	2D3g	E_Solvents	110702	11C	N_Natural
030302	1A2a	B_Industry	060301	2D3g	E_Solvents	110703	11C	N_Natural
030303	1A2a	B_Industry	060302	2D3g	E_Solvents	110800	11A	N_Natural
030304	1A2b	B_Industry	060303	2D3g	E_Solvents	110900	11C	N_Natural
030305	1A2b	B_Industry	060304	2D3g	E_Solvents	111000	11C	N_Natural
030306	1A2b	B_Industry	060305	2D3g	E_Solvents	111100	11C	N_Natural
030307	1A2b	B_Industry	060306	2D3g	E_Solvents	111104	11C	N_Natural
030308	1A2b	B_Industry	060307	2D3g	E_Solvents	111105	11C	N_Natural
030309	1A2b	B_Industry	060308	2D3g	E_Solvents	111106	11C	N_Natural
030310	1A2b	B_Industry	060309	2D3g	E_Solvents	111107	11C	N_Natural
030311	1A2f	B_Industry	060310	2D3g	E_Solvents	111108	11C	N_Natural
030312	1A2f	B_Industry	060311	2D3g	E_Solvents	111109	11C	N_Natural
030313	1A2f	B_Industry	060312	2D3g	E_Solvents	111110	11C	N_Natural
030314	1A2f	B_Industry	060313	2D3g	E_Solvents	111111	11C	N_Natural
030315	1A2f	B_Industry	060314	2D3g	E_Solvents	111115	11C	N_Natural

SNAP	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*
030316	1A2f	B_Industry	060400	2D3i	E_Solvents	111116	11C	N_Natural
030317	1A2f	B_Industry	060401	2D3i	E_Solvents	111117	11C	N_Natural
030318	1A2f	B_Industry	060402	2D3i	E_Solvents	111200	11C	N_Natural
030319	1A2f	B_Industry	060403	2D3h	E_Solvents	111204	11C	N_Natural
030320	1A2f	B_Industry	060404	2D3i	E_Solvents	111205	11C	N_Natural
030321	1A2d	B_Industry	060405	2D3i	E_Solvents	111206	11C	N_Natural
030322	1A2b	B_Industry	060406	2D3i	E_Solvents	111207	11C	N_Natural
030323	1A2b	B_Industry	060407	2D3i	E_Solvents	111208	11C	N_Natural
030324	1A2b	B_Industry	060408	2D3a	E_Solvents	111209	11C	N_Natural
030325	1A2f	B_Industry	060409	2D3i	E_Solvents	111210	11C	N_Natural
030326	1A2gviii	B_Industry	060411	2D3a	E_Solvents	111211	11C	N_Natural
040202	2C1	B_Industry	060412	2D3i	E_Solvents	111212	11C	N_Natural
040203	2C1	B_Industry	060501	2G	E_Solvents	111215	11C	N_Natural
040205	2C1	B_Industry	060508	2G	E_Solvents	111216	11C	N_Natural
040206	2C1	B_Industry	060600	2G	E_Solvents	112100	11C	N_Natural
040207	2C1	B_Industry	060601	2G	E_Solvents	112101	11C	N_Natural
040208	2C1	B_Industry	060602	2G	E_Solvents	112102	11C	N_Natural
040209	2C1	B_Industry	060603	2G	E_Solvents	112103	11C	N_Natural
040210	2C1/2C7c	B_Industry	060604	2G	E_Solvents	112104	11C	N_Natural
040211	2C7d	B_Industry	060604a	2G	E_Solvents	112105	11C	N_Natural
040211	2C7d	B_Industry	070100	1A3bi	F_RoadTransport	112200	11C	N_Natural
040301	2C3	B_Industry	070101	1A3bi	F_RoadTransport	112201	11C	N_Natural
040302	2C2	B_Industry	070102	1A3bi	F_RoadTransport	112202	11C	N_Natural
040303	2C7c	B_Industry	070103	1A3bi	F_RoadTransport	112203	11C	N_Natural
040304	2C4	B_Industry	070200	1A3bii	F_RoadTransport	112204	11C	N_Natural
040305	2C7b	B_Industry	070201	1A3bii	F_RoadTransport	112205	11C	N_Natural
040306	2C7c	B_Industry	070202	1A3bii	F_RoadTransport	112300	11C	N_Natural
040307	2C7c	B_Industry	070203	1A3bii	F_RoadTransport	112301	11C	N_Natural
040308	2C7c	B_Industry	070300	1A3biii	F_RoadTransport	112302	11C	N_Natural
040309a	2C7a	B_Industry	070301	1A3biii	F_RoadTransport	112303	11C	N_Natural
040309b	2C5	B_Industry	070302	1A3biii	F_RoadTransport	112304	11C	N_Natural
040309c	2C6	B_Industry	070303	1A3biii	F_RoadTransport	112305	11C	N_Natural
040309z	2C7c	B_Industry	070400	1A3biv	F_RoadTransport	112400	11C	N_Natural
040401	2B10a	B_Industry	070500	1A3biv	F_RoadTransport	112500	11C	N_Natural
040402	2B2	B_Industry	070501	1A3biv	F_RoadTransport	113100	11C	N_Natural
040403	2B1	B_Industry	070502	1A3biv	F_RoadTransport	113101	11C	N_Natural
040404	2B10a	B_Industry	070503	1A3biv	F_RoadTransport	113102	11C	N_Natural
040405	2B10a	B_Industry	070600	1A3bv	F_RoadTransport	113103	11C	N_Natural
040406	2B10a	B_Industry	070700	1A3bvi	F_RoadTransport	113104	11C	N_Natural
040407	2B10a	B_Industry	070800	1A3bvii	F_RoadTransport	113105	11C	N_Natural
040408	2B10a	B_Industry	080300	1A3dii	G_Shipping	113106	11C	N_Natural
040409	2B10a	B_Industry	080301	1A3dii	G_Shipping	113111	11C	N_Natural
040410	2B6	B_Industry	080302	1A3dii	G_Shipping	113112	11C	N_Natural
040411	2B10a	B_Industry	080303	1A3dii	G_Shipping	113113	11C	N_Natural
040412	2B5	B_Industry	080304	1A3dii	G_Shipping	113114	11C	N_Natural
040413	2B10a	B_Industry	080402	1A3diii	G_Shipping	113115	11C	N_Natural
040414	2B10a	B_Industry	080402	1A3di(ii)	G_Shipping	113116	11C	N_Natural
040415	2B10b	B_Industry	080501	1A5c	H_Aviation	113200	11C	N_Natural
040416	2B10a	B_Industry	080501	1A3aii(i)	H_Aviation	113201	11C	N_Natural
040416	2B10a	B_Industry	080501	1A3aiii	H_Aviation	113202	11C	N_Natural
040416	2B10a	B_Industry	080502	1A3aii	H_Aviation	113203	11C	N_Natural
040416	2B10a	B_Industry	080505	1A3aiiii	H_Aviation	113204	11C	N_Natural
040501	2B10a	B_Industry	080506	1A3ai(i)	H_Aviation	113205	11C	N_Natural
040502	2B10a	B_Industry	010506	1A3ei	I_Offroad	113206	11C	N_Natural
040503	2B10a	B_Industry	010506	1A3eii	I_Offroad	113211	11C	N_Natural

SNAP	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*
040504	2B10a	B_Industry	080100	1A5b	I_Offroad	113212	11C	N_Natural
040505	2B10a	B_Industry	080200	1A3c	I_Offroad	113213	11C	N_Natural
040506	2B10a	B_Industry	080201	1A3c	I_Offroad	113214	11C	N_Natural
040507	2B10a	B_Industry	080202	1A3c	I_Offroad	113215	11C	N_Natural
040508	2B10a	B_Industry	080203	1A3c	I_Offroad	113216	11C	N_Natural
040509	2B10a	B_Industry	080204	1A3c	I_Offroad	113300	11C	N_Natural
040510	2B10a	B_Industry	080205	1A3c	I_Offroad	113301	11C	N_Natural
040511	2B10a	B_Industry	080403	1A4ciii	I_Offroad	113302	11C	N_Natural
040512	2B10a	B_Industry	080600	1A4cii	I_Offroad	113303	11C	N_Natural
040513	2B10a	B_Industry	080601	1A4cii	I_Offroad	113304	11C	N_Natural
040514	2B10a	B_Industry	080602	1A4cii	I_Offroad	113305	11C	N_Natural
040515	2B10a	B_Industry	080700	1A4cii	I_Offroad	113306	11C	N_Natural
040516	2B10a	B_Industry	080701	1A4cii	I_Offroad	113311	11C	N_Natural
040517	2B10a	B_Industry	080702	1A4cii	I_Offroad	113312	11C	N_Natural
040518	2B10a	B_Industry	080800	1A2gvii	I_Offroad	113313	11C	N_Natural
040519	2B10a	B_Industry	080801	1A2gvii	I_Offroad	113314	11C	N_Natural
040520	2B10a	B_Industry	080802	1A2gvii	I_Offroad	113315	11C	N_Natural
040521	2B3	B_Industry	080900	1A4bii	I_Offroad	113316	11C	N_Natural
040522	2B10b	B_Industry	080901	1A4bii	I_Offroad	113400	11C	N_Natural
040523	2B10a	B_Industry	080902	1A4bii	I_Offroad	113401	11C	N_Natural
040524	2B10a	B_Industry	081000	1A4aii	I_Offroad	113402	11C	N_Natural
040525	2B10a	B_Industry	081001	1A4aii	I_Offroad	113403	11C	N_Natural
040526	2B10a	B_Industry	081002	1A4aii	I_Offroad	113404	11C	N_Natural
040527	2B10a	B_Industry	090201	5C1a	J_Waste	113405	11C	N_Natural
040527	2B10a	B_Industry	090202	5C1bi	J_Waste	113406	11C	N_Natural
040527	2B10a	B_Industry	090204	5C1bi	J_Waste	113411	11C	N_Natural
040527	2B10a	B_Industry	090205	5C1biv	J_Waste	113412	11C	N_Natural
040601	2H1	B_Industry	090207	5C1biii	J_Waste	113413	11C	N_Natural
040602	2H1	B_Industry	090208	5C1bi	J_Waste	113414	11C	N_Natural
040603	2H1	B_Industry	090209	5C1bii	J_Waste	113415	11C	N_Natural
040604	2H1	B_Industry	090210	5C1bvi	J_Waste	113416	11C	N_Natural
040605	2H2	B_Industry	090401	6A	J_Waste	113500	11C	N_Natural
040606	2H2	B_Industry	090401	5A	J_Waste	113501	11C	N_Natural
040607	2H2	B_Industry	090402	5A	J_Waste	113502	11C	N_Natural
040608	2H2	B_Industry	090403	5A	J_Waste	113503	11C	N_Natural
040609	2H3	B_Industry	090800	5C2	J_Waste	113504	11C	N_Natural
040609a	2H2	B_Industry	090900	5C1bv	J_Waste	113505	11C	N_Natural
040609b	2H2	B_Industry	090901	5C1bv	J_Waste	113506	11C	N_Natural
040609z	2H2	B_Industry	090902	5C1bv	J_Waste	113511	11C	N_Natural
040609z	2H2	B_Industry	091001	5D2	J_Waste	113512	11C	N_Natural
040610	2D3c	B_Industry	091002	5D1	J_Waste	113513	11C	N_Natural
040611	2D3b	B_Industry	091003	5E	J_Waste	113514	11C	N_Natural
040612	2A1	B_Industry	091004	5D3	J_Waste	113515	11C	N_Natural
040613	2A3	B_Industry	091005	5B1	J_Waste	113516	11C	N_Natural
040613z	2A6	B_Industry	091006	5B2	J_Waste	113600	11C	N_Natural
040614	2A2	B_Industry	091007	5E	J_Waste	113601	11C	N_Natural
040615	2A6	B_Industry	091008	5E	J_Waste	113602	11C	N_Natural
040616	2A5a	B_Industry	091101	5E	J_Waste	113603	11C	N_Natural
040617	2L	B_Industry	091102	5E	J_Waste	113604	11C	N_Natural
040617	2L	B_Industry	091103	5E	J_Waste	113605	11C	N_Natural
040617	2L	B_Industry	100501	3B1a	K_AgriLivestock	113606	11C	N_Natural
040619	2B7	B_Industry	100502	3B1b	K_AgriLivestock	113611	11C	N_Natural
040620	2I	B_Industry	100503	3B3	K_AgriLivestock	113612	11C	N_Natural
040621	2H2	B_Industry	100504	3B3	K_AgriLivestock	113613	11C	N_Natural
040622	2B10a	B_Industry	100505	3B2	K_AgriLivestock	113614	11C	N_Natural

SNAP	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*	*SNAP*	*NFR14*	*GNFR14*
040622	2B10a	B_Industry	100506	3B4e	K_AgriLivestock	113615	11C	N_Natural
040623	2A5a	B_Industry	100507	3B4gi	K_AgriLivestock	113616	11C	N_Natural
040624	2A5b	B_Industry	100508	3B4gii	K_AgriLivestock	080503	1A3aii(ii)	O_AviCruise
040625	2H2	B_Industry	100509a	3B4giii	K_AgriLivestock	080504	1A3ai(ii)	O_AviCruise
040626	2H2	B_Industry	100509z	3B4giv	K_AgriLivestock	08000	1A3di(i)	P_IntShipping
040627	2H2	B_Industry	100510	3B4h	K_AgriLivestock	11000	6B	Z_Memo
040628	2A6	B_Industry	100511	3B4d	K_AgriLivestock			
040629	2A6	B_Industry	100512	3B4f	K_AgriLivestock			

Tableau 34 : Table de conversion SNAP / NFR / GNFR

NAPFUE_OMINEA	**NOM**
____	Paramètre indépendant du combustible
101	Charbon à coke
102	Houille
103	Charbon sous-bitumineux
104	Aggloméré de houille
105	Lignite
106	Briquette de lignite
107	Coke de houille
108	Coke de lignite
109	Coke de gaz
110	Coke de pétrole
111	Bois et déchets assimilés
111/117	Mélange de 111 et de 117
111/116/117	Mélange de 111, 116 et de 117
112	Charbon de bois
113	Tourbe
114	Ordures ménagères
115	Déchets industriels solides
116	Déchets de bois
117	Déchets agricoles (pailles, etc.)
118	Boues d'épuration
119	Combustibles dérivés de déchets
120	Schistes bitumineux
121	Autres combustibles solides (goudron, benzol, poix...)
12A	Pneumatiques
12B	Plastiques
14A	Fraction non organique des ordures ménagères
14B	Fraction organique des ordures ménagères
201	Pétrole brut
203	Fioul lourd (tous types)
204	Fioul domestique
205	Gazole
205&25B	Mélange de 205 et de 25B (proportion moyenne nationale dans la distribution)
206	Kérosène
207	Carburéacteur
208	Essence auto
208&219	Mélange de 208 et de 219 (proportion moyenne pour moteurs deux temps)
208&219&28B	Mélange de 208, 219 et de 28B (proportion moyenne nationale pour moteurs deux temps)
208&28B	Mélange de 208 et de 28B (proportion moyenne nationale dans la distribution)
209	Essence aviation
210	Naphta

NAPFUE_OMINEA	NOM
211	Huile de schiste bitumineux
212	Huile de moteur à essence
213	Huile de moteur diesel
214	Autres solvants usagés
215	Liqueur noire
216	Mélange fioul / charbon
217	Produit d'alimentation des raffineries
218	Autres déchets liquides
219	Autres lubrifiants
220	White spirit
221	Cires et paraffines
222	Bitumes
223	Bio alcool
224	Autres produits pétroliers (graisses…)
225	Autres combustibles liquides
24B	Biocarburant pour fioul domestique
25B	Biocarburant pour moteur diesel
28B	Biocarburant pour moteur essence
29B	Autre biocarburant liquide
301	Gaz naturel type H (Lacq) / B (Groningue)
302	Gaz naturel liquéfié
302&31B	Mélange de 302 & 31B
303	Gaz de pétrole liquéfié
304	Gaz de cokerie
305	Gaz de haut fourneau
306	Mélange de gaz sidérurgiques
307	Gaz industriel
308	Gaz de raffinerie / pétrochimie
309	Biogaz (55% CH4)
310	Gaz de décharge
311	Gaz d'usine à gaz
312	Gaz d'aciérie
313	Hydrogène
314	Autres combustibles gazeux
31B	Biométhane
électricité	Electricité

Tableau 35 : Liste des différents combustibles utilisés dans la base de données Ominea et de leur code « NAPFUEL » correspondant

Code ISO 2	Nom du pays ou de la région
AL	Albanie
AM	Arménie
AT	Autriche
AZ	Azerbaïdjan
BA	Bosnie-Herzégovine
BE	Belgique
BG	Bulgarie
BY	Belarus
CA	Canada
CH	Suisse
CY	Chypre
CZ	Tchéquie
DE	Allemagne
DK	Danemark
EE	Estonie
ES	Espagne
EU	Union Européenne
FI	Finlande
FR	France
GB	Royaume-Uni
GE	Géorgie
GR	Grèce
HR	Croatie
HU	Hongrie
IE	Irlande
IS	Islande

Code ISO 2	Nom du pays ou de la région
IT	Italie
KG	Kirghizstan
KZ	Kazakhstan
LI	Liechtenstein
LT	Lituanie
LU	Luxembourg
LV	Lettonie
MC	Monaco
MD	Moldavie
ME	Monténégro
MK	Macédoine du Nord
MT	Malte
NL	Pays-Bas
NO	Norvège
PL	Pologne
PT	Portugal
RO	Roumanie
RS	Serbie
RU	Russie
SE	Suède
SI	Slovénie
SK	Slovaquie
TR	Turquie
UA	Ukraine
US	États-Unis d'Amérique

Tableau 36 : Codes ISO2 des pays signataires de la CLRTAP