



HAL
open science

Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique

Nicolas Marchand

► **To cite this version:**

Nicolas Marchand. Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique. Autre. Université de Savoie, 2003. Français. NNT: . tel-00003533

HAL Id: tel-00003533

<https://theses.hal.science/tel-00003533>

Submitted on 10 Oct 2003

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

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

UNIVERSITE DE SAVOIE
ECOLE SUPERIEURE D'INGENIEURS DE CHAMBERY



LABORATOIRE DE
CHIMIE MOLECULAIRE ET
ENVIRONNEMENT



Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique :

cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et
développement analytique

Nicolas MARCHAND

Thèse de doctorat de l'Université de Savoie
(Arrêtés ministériels du 5 juillet 1984 et 30 mars 1992)

Spécialité : Chimie
Date de Soutenance : 20 février 2003

Composition du jury :

M. TARDY Marc
M. BERGAMETTI Gilles
M. ROSSET Robert
M. MASCLET Pierre
M. JAFFREZO Jean-Luc
M^{me} POISSON Nathalie
M. BESOMBES Jean-Luc

Pr. -Université de Savoie- (Président du Jury)
DR – CNRS, LISA, Paris XII- (Rapporteur)
Pr. – Université Paul Sabatier- (Rapporteur)
Pr. –Université de Savoie- (Directeur de thèse)
CR –CNRS, LGGE, UJF-
ADEME -département Air, Paris -
MCF -Université de Savoie-

Résumé – Abstract

Résumé

Les particules atmosphériques appelées aérosols jouent un rôle potentiellement important sur le bilan radiatif terrestre et sur celui des photo-oxydants comme l'ozone troposphérique. Lorsque leurs tailles est inférieures à $2,5\mu\text{m}$, ils peuvent présenter un danger pour la santé publique. La connaissance de la composition physico-chimique de ces aérosols est encore très insuffisante en ce qui concerne sa composante organique, appelée MOP (Matière Organique Particulaire). De même, les mécanismes de formation de la MOP demeurent encore mal connus. Ce travail s'inscrit donc dans la problématique générale d'une meilleure connaissance de la composante organique de l'aérosol.

Dans le cadre du programme P.O.V.A. (POLLution des Vallées Alpines), articulé autour de la réouverture du tunnel sous le Mont Blanc et dont les principaux objectifs sont de mieux appréhender les phénomènes de pollution atmosphérique et les mécanismes dispersifs propres aux systèmes montagneux, des aérosols ont été collectés dans les vallées de Chamonix et de Maurienne au cours de deux campagnes intensives de mesures. Elles se sont déroulées au cours de l'été 2000 et de l'hiver 2001.

Après la présentation des problématiques (chapitre I) et des méthodes utilisées (chapitre II), les résultats de deux types d'analyse sont présentés (chapitre III). Le premier type se focalise sur une classe de composés : Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP). L'intérêt de l'étude des HAP est double. D'une part ils sont, pour la plupart, considérés comme cancérogènes et mutagènes. D'autre part, ils sont émis quasi exclusivement par les combustions (dérivés du pétrole et biomasse) et leur étude permet de mieux appréhender les influences relatives des différentes sources anthropiques. Le second type d'analyses, plus exploratoire, consiste à réaliser une spéciation quantitative, la plus exhaustive possible, de la fraction organique et d'établir des relations entre la composition chimique, les sources, les saisons et les paramètres météorologiques. Des composés comme le guaiacol, la vanilline, le syringol (...) (émis par les feux de bois) ou comme la nopinone (composé secondaire) ont ainsi pu être quantifiés.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence :

- un apport anthropique important dans les deux vallées, pour les deux saisons et plus particulièrement en hiver où des concentrations en HAP très élevées et représentatives de grands centres urbains ont été observées (maximum $150\text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$) ;
- des niveaux de concentrations en composés anthropiques primaires systématiquement plus importants dans la vallée de Chamonix, malgré l'absence du trafic des poids lourds ;
- l'influence des conditions météorologiques et de la géomorphologie des vallées dans la dispersion des polluants ;
- une contribution très marquée des combustions de bois (chauffage domestique) dans la vallée de Chamonix l'hiver.

La spéciation quantitative de la MOP (chapitre III) a permis de déterminer globalement entre 10 et 74% du carbone organique. La fraction identifiée dépend de la saison considérée et est plus élevée l'hiver (34-74%) lorsque l'apport des sources primaires anthropiques est prépondérant. Cette variabilité saisonnière a mis en évidence les lacunes du protocole analytique utilisé, qui ne permet pas de quantifier la plupart des composés oxygénés polyfonctionnels et donc les composés constitutifs l'aérosol organique secondaire. Une méthode alternative de prélèvement et d'analyse de ces composés a été développée (Chapitre IV).

Abstract

Atmospheric particles are known to contain organic carbon material in variable amounts, depending on their location. This class of particulate matter is important in a wide range of geophysical and environmental problems, ranging from local issues (pollution) to the global scale (climate change). Unfortunately, the knowledge of the physicochemical properties and formation mechanisms of this organic fraction, called POM (Particulate Organic Matter), is still very insufficient. This work thus fits in the category of obtaining a better knowledge of the organic fraction of the aerosol.

As part of the P.O.V.A. program (POLLution des Vallées Alpines), whose principal objectives are to understand air pollution phenomena and the dispersive mechanisms specific to the mountainous systems, two 15 days intensive sampling campaigns were performed in two sensitive valleys : the valley of Chamonix and the valley of Maurienne. The first sampling campaign was performed in summer 2000 and the second in winter 2001 to investigate seasonal variations and to obtain good air pollution fingerprints at these two valleys before reopening the tunnel of Mont Blanc.

After the presentation of the problems (chapter I) and the methods used (chapter II), the results of two types of analyses are presented (chapter III). The first type is focused on a class of compounds: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH). Next to the public health concern, the study of atmospheric PAHs is of geochemical interest as they are emitted by combustion processes (oil derivatives and biomass) and are therefore good indicators of these emissions. The second type of analyses, more exploratory, consists in carrying out the quantitative speciation of the organic fraction and to establish relationships between chemical composition, and sources, seasons and physical parameters. Compounds like guaiacol, vanillin, syringol (...) emitted by wood combustions or nopinone known as secondary compound could be quantified. The results obtained made it possible to highlight:

- an important anthropic contribution in the aerosols collected in the two valleys, for the two seasons and more particularly in winter when very important PAHs concentrations were observed (maximum 150 ng.m^{-3});
- primary anthropic compounds with concentrations systematically more important in the valley of Chamonix, in spite of the absence of heavy traffic;
- an overwhelming importance of the geomorphology of the valleys and of the meteorological conditions for the dispersion of pollutants;
- a very marked contribution of wood combustion in the valley of Chamonix during winter.

The quantitative speciation of POM (chapter III) made it possible to determine overall between 10 and 74% of organic carbon mass. The identified fraction depends on the season and is higher during winter (34-74%) when the anthropic primary sources contribution is dominating. This seasonal variability highlighted the gaps of the analytical protocol used, which does not allow us to quantify the polyfunctional oxygenated compounds and thus secondary organic compounds. Alternative sampling and analysis methods of these compounds were developed and presented in Chapter IV.

Sommaire

Sommaire

Résumé-Abstract	11
Introduction	23
Chapitre I : Problématiques de l'étude	29
Partie I : Problématique de l'aérosol organique : sources, compositions, processus de formation et enjeux	31
I Introduction : l'aérosol troposphérique	33
II Le carbone élémentaire (EC)	35
II.1 Définition	35
II.2 Sources et émissions globales	36
II.2 Concentrations atmosphériques d'EC	38
III Le carbone organique (OC)	40
III.1 Définitions	40
III.2 Concentrations atmosphériques d'OC	40
III.3 L'aérosol organique primaire	41
III.3.1 Sources et facteurs d'émissions	41
III.3.1.1 <i>Emissions anthropiques</i>	41
III.3.1.2 <i>Emissions naturelles</i>	44
III.3.2 Composition de l'OC à l'émission	44
III.3.2.1 <i>Les composés non spécifiques de sources</i>	46
III.3.2.2 <i>Les composés sources-spécifiques</i>	48
III.3.3 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) particulaires	52
III.3.3.1 <i>Caractéristiques générales</i>	52
III.3.3.2 <i>Sources et facteurs d'émissions des HAP</i>	54
III.3.3.3 <i>Signatures chimiques des HAP à l'émission</i>	57
III.3.3.4 <i>Processus de dégradation et réactivité de HAP</i>	61
III.3.3.5 <i>Concentrations atmosphériques</i>	63
III.4 Processus de formation de l'Aérosol Organique Secondaire (AOS)	65
III.4.1 Réactivité et mécanismes d'oxydation des COV	66
III.4.2 Processus de transfert vers la phase particulaire	69
III.4.3 Principaux résultats	71
IV Enjeux de l'étude de l'aérosol organique	72
IV.1 Les enjeux au plan local	72
IV.2 Les enjeux à l'échelle globale : le changement climatique	74

Partie II : Problématique PO.V.A. (Pollution des Vallées Alpines)	77
I Vue d'ensemble de la problématique PO.V.A.	79
II Les vallées alpines : spécificités de la dynamique atmosphérique et du transport routier	80
II.1 Quelques éléments de dynamiques atmosphériques internes propres aux systèmes de vallée	80
II.1.1 Les brises de pente et de vallée	81
II.1.2 Phénomènes d'inversions thermiques	82
II.2 Problématique du trafic routier dans les vallées alpines	83
II.2.1 Problématique générale	83
II.2.2 Cas des vallées de la Maurienne et de Chamonix	84
III Présentation des vallées de l'étude	85
III.1 Vallée de la Maurienne	85
III.1.1 Caractéristiques physiques démographiques et économiques	85
III.1.2 Infrastructure routière et trafic	86
III.2 Vallée de Chamonix	87
III.2.1 Caractéristiques physiques démographiques et économiques	87
III.2.2 Infrastructure routière et trafic	88
IV Objectifs généraux et déroulement du programme PO.V.A.	89
IV.1 Objectifs généraux	89
IV.2 Stratégie	90
IV.3 Les campagnes intensives	91
IV.3.1 Périodes de prélèvement	91
IV.3.2 Sites de prélèvements	93
IV.3.3 Espèces chimiques suivies lors de la première phase	94
IV.3.4 Paramètres météorologiques	95
V Contribution de notre étude	96
V.1 Participation et objectifs	96
V.2 Prélèvements effectués	96
V.2.1 Campagne d'été 2000	96
V.2.2 Campagne d'hiver 2001	97
V.2.3 Bilan des prélèvements	97
Chapitre II : Méthodes et Techniques expérimentales	99
I Echantillonnage	101
I.1 Techniques préliminaires	101
I.1.1 Nettoyage et conditionnement des filtres	101
I.1.2 Nettoyage de la verrerie	101
I.2 Prélèvement des aérosols	102
I.3 Artefacts de prélèvements	103

II	Extraction et traitement Post-Extraction	105
II.1	Extraction de la MOP	105
II.2	Extraction des HAP	106
II.3	Traitement post extraction	106
III	Analyse	107
III.1	Analyse des HAP	107
III.1.1	Principe et conditions opératoires	107
III.1.2	Quantification des HAP	108
III.1.3	Limites de quantification	110
III.1.4	Incertitudes analytiques	110
III.1.4.1	<i>Reproductibilité analytique et pertes au cours du protocole</i>	110
III.1.4.2	<i>Estimation de l'incertitude globale</i>	112
III.2	Analyse de la MOP	113
III.2.1	Principe et conditions opératoires	113
III.2.2	Identification des composés	115
III.2.3	Approche quantitative de la MOP	118
III.2.3.1	<i>Principe</i>	118
III.2.3.2	<i>Reproductibilité analytique et pertes au cours du protocole</i>	119
Chapitre III : Résultats et discussions		123
Objectifs généraux et organisation de la discussion		125
Partie I : Caractéristiques de l'aérosol carboné dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne :sources et évolutions physico-chimiques		127
I	Introduction	129
II	Campagne d'été 2000	130
II.1	Situation météorologique générale	130
II.1.1	Evolutions des températures et précipitations	130
II.1.2	Circulation des masses d'air	131
II.1.3	Synthèse sur les conditions météorologiques	133
II.2	Caractéristiques générales de l'aérosol	134
II.2.1	Concentrations totales en HAP	134
II.2.2	L'aérosol et sa fraction carbonée	135
II.3	Etude des sources : influence du trafic routier	137
II.3.1	Profils moyens	138
II.3.2	Evolutions hebdomadaires	140
II.4	Influence des processus d'oxydation : vieillissement de l'aérosol	142
II.4.1	Etude du rapport BeP/(BeP+BaP)	142
II.4.2	Etude de la nopinone	144
II.4.2.1	<i>Moyennes</i>	145
II.4.2.2	<i>Evolutions des concentrations</i>	146

II.5	Episode particulier : l'épisode saharien	148
III	Campagne d'hiver 2001	150
III.1	Situation météorologique générale	150
III.1.1	Evolutions des températures et précipitations	150
III.1.2	Circulations des masses d'air	151
III.1.3	Synthèse sur les conditions météorologiques	152
III.2	Caractéristiques générales de l'aérosol	152
III.2.1	Concentrations totales en HAP	152
III.2.1.1	<i>Moyennes hebdomadaires</i>	154
III.2.1.2	<i>Evolutions hebdomadaires</i>	154
III.2.2	L'aérosol et sa fraction carbonée	155
III.2.2.1	<i>Moyennes</i>	155
III.2.2.2	<i>Corrélations et influences des conditions météorologiques</i>	157
III.3	Etude des sources	160
III.3.1	Etude des concentrations relatives des HAP	160
III.3.1.1	<i>Influence de la température sur la contribution en FLA et PYR</i>	160
III.3.1.2	<i>Signatures chimiques des HAP en fonction des périodes</i>	162
III.3.2	Indicateurs de feux	164
III.4	Processus de vieillissement de l'aérosol : étude du rapport BeP/(BeP+BaP)	168
IV	Variations saisonnières	169
IV.1	Variations saisonnières des concentrations en HAP	170
IV.2	Variations saisonnières des concentrations en PM10 et de sa fraction carbonée	171
V	Approches complémentaires	172
V.1	Etude du rapport Σ/EC	172
V.2	Approche CMB (Chemical Mass Balance)	177
V.2.1	Présentation	177
V.2.1.1	<i>Approche théorique</i>	177
V.2.1.2	<i>Résolution des équations et application aux HAP</i>	178
V.2.2	Applications aux résultats obtenus	178
V.2.2.1	<i>Choix des HAP</i>	179
V.2.2.2	<i>Choix des profils de sources</i>	179
V.2.3	Résultats des modélisations	181
V.2.4	Conclusion sur l'approche CMB	183
VI	Synthèse	183
Partie II : Spéciation de la Matière Organique Particulaire (MOP)		185
I	Introduction	187
II	Présentation générale et validation des résultats	188
II.1	Les composés quantifiés	188
II.2	Bilan de l'aérosol organique	191
II.2.1	Remarque préliminaire : mesures de OC	191

II.2.2	Concentrations totales de la MOP quantifiée	191
II.2.3	Fraction de l'OC quantifiée : Bilan massique de l'aérosol	193
II.2.4	Covariation entre Σ_{MOP} et OC	195
II.3	Conclusions	198
III	Analyse en composantes principales (ACP)	198
III.1	Principe et construction des ACP	198
III.2	Interprétation	204
IV	Les n-Alcanes	206
IV.1	Point bibliographique	206
IV.1.1	Sources	206
IV.1.2	Signatures chimiques	206
IV.2	Campagne d'été	208
IV.3	Campagne d'hiver	211
IV.4	Conclusion sur l'étude des alcanes	215
V	Les esters	215
V.1	Point bibliographique	215
V.2	Concentrations totales et empreintes	216
V.3	Comportement différencié des esters	217
V.4	Conclusion sur l'étude des esters	220
VI	Nouveaux indicateurs de feux ?	221
VII	Synthèse sur la spéciation quantitative de la MOP	222
Chapitre IV : Perspectives : développement d'une chaîne analytique complète pour l'analyse de la MOP		223
I	Objectifs	225
II	Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des composés oxygénés ...	226
II.1	Choix et principe du protocole	226
II.2	Etudes des solutions de standards	228
II.2.1	Les composés modèles	228
II.2.2	Dérivatisations des composés modèles : solutions de référence	229
II.3	Optimisation de la dérivation des fonctions –OH et –COOH par le BSTFA	231
II.3.1	Objectifs	231
II.3.2	Stratégie expérimentale	232
II.3.3	Résultats	233
II.3.4	Conclusion	236
II.4	Optimisation de la réaction de dérivation des fonction –C=O par le PFBHA	236
II.4.1	Choix du protocole d'extraction	236

II.4.1.1	<i>Stratégie expérimentale et protocoles</i>	236
II.4.1.2	<i>Résultats</i>	237
II.4.2	Reproductibilité de l'extraction-dérivatisation par sonde ultrasonore (15W ;15min)	238
II.4.3	Application aux échantillons réels : problèmes et perspectives	240
II.4.4	Extraction-dérivatisation des fonctions carbonyles en milieu aqueux : première approche	241
II.4.4.1	<i>Démarche expérimentale</i>	241
II.4.4.2	<i>Résultats</i>	242
II.5	Etude qualitative d'un échantillon réel	243
II.6	Conclusions et perspectives	246
III	Développement d'un système de prélèvement à haut débit de type dénudeur : étude théorique	248
III.1	Présentation générale et objectifs	248
III.2	Détermination des caractéristiques théoriques du dispositif	248
III.2.1	Conditions de laminarité de l'écoulement dans un tube creux	250
III.2.2	Efficacité de collecte	250
III.2.3	Etude préliminaire sur un dispositif élémentaire : tube creux	253
III.2.3.1	<i>Dépendance du nombre de Reynolds en fonction du débit de l'écoulement et du diamètre du tube</i>	253
III.2.3.2	<i>Efficacité de collecte en fonction du débit d'écoulement et de la longueur du tube</i>	253
III.2.3.3	<i>Conséquence sur la définition du système de prélèvements à haut débit</i>	254
III.2.4	Dimensionnement d'un dénudeur en nid d'abeilles	255
III.3	Perspectives	257
	Conclusion	259
	Bibliographie	265
	Liste des abréviations et symboles	283
	Liste des figures	287
	Liste des tableaux	293
	Annexes	295
Annexes I		297
Annexes II		303
Annexes III		309
Annexe IV		339

Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique :

cas de deux vallées alpines
(Chamonix et Maurienne)
et développement analytique

Introduction générale

INTRODUCTION

Il y a dix ans, du 3 au 14 Juin 1992, s'ouvrait, à Rio, la plus grande conférence environnementale jamais tenue : le sommet de la terre. Son principal objectif était de définir les bases d'une politique internationale prenant en compte les effets du développement économique sur la santé, les ressources naturelles et l'environnement. Face à un parterre de responsables publics avides de faits avérés sur lesquels asseoir leurs actions, les nombreux scientifiques présents exprimèrent, alors, davantage de doutes et de réserves que de certitudes devant la complexité des mécanismes régissant les équilibres environnementaux. Si cette conférence fut globalement, un échec, en terme d'actes et de décisions, sa principale retombée a consisté à poser, clairement et au regard du monde entier, les problèmes auxquels nos sociétés devront tôt ou tard répondre. Cette prise de conscience a permis de fédérer des énergies et des moyens financiers et, en dix ans, d'importants progrès ont été accomplis dans la compréhension des processus gouvernant cette complexité. Un long chemin reste, cependant, à parcourir.

Parmi les trois grands biotopes terrestres, l'atmosphère constitue un milieu éminemment complexe. Situé à l'interface entre la surface terrestre et l'espace, l'atmosphère est en perpétuelle interaction avec ces milieux, interactions gouvernant sa composition, sa dynamique et sa structure. Ces trois caractéristiques sont, de plus, intimement liées. Si sa dynamique et sa structure sont régies par les échanges énergétiques, sa composition est fortement influencée par les activités humaines (rejets directs, déforestation...). Dès lors, la principale interrogation, sur laquelle la communauté scientifique s'est penchée au cours de ces trente dernières années, est à quel point et par quels processus les modifications de la composition de l'atmosphère affectent les échanges énergétiques et, par conséquent, altèrent le climat, et réciproquement. Parallèlement à cette problématique globale, les phénomènes de pollution, à petite et moyenne échelles, en relation avec les émissions industrielles, véhiculaires (...) et les processus de transformations atmosphériques des composés émis, ainsi que leurs incidences sur la santé, ont été intensément étudiés. Si, aujourd'hui, tout laisse à penser que les activités humaines influencent considérablement le climat, et si leurs effets néfastes sur la santé sont démontrés, la quantification et la modélisation précises de leurs effets demeurent encore relativement délicates. De grandes incertitudes subsistent dont une part, difficilement quantifiable mais potentiellement importante, réside dans la connaissance imparfaite des particules atmosphériques et de leurs compositions.

Les particules atmosphériques ont pendant longtemps, faute de moyens analytiques adéquats, été considérées comme essentiellement constituées de matières crustales et de sulfates et comme n'interférant que de façon marginale dans les différents équilibres physico-chimiques de l'atmosphère. Elles sont, désormais, connues pour contenir des matériaux carbonés en quantité variable selon leur environnement. Dans certaines parties de la planète, particulièrement les zones fortement urbanisées, les composés organiques particuliers constituent la majorité de la masse totale des particules en suspension. Il est maintenant, également, communément admis que cette classe de matière particulaire joue un rôle potentiellement très important pour un large éventail de problèmes géophysiques et environnementaux, s'étendant de la pollution locale aux problématiques globales. Cependant, la complexité de la chimie organique et les propriétés physiques fortement variables des composés constitutifs de la fraction organique particulaire, engendrent d'importantes difficultés pour l'obtention d'une information chimique complète. De cette description encore partielle résulte une image inachevée d'une partie potentiellement significative de la chimie atmosphérique et donc une compréhension relativement faible des effets de ces aérosols.

Le travail entrepris s'inscrit dans la problématique d'une meilleure connaissance de la composition de la fraction organique de l'aérosol atmosphérique et des relations entre composition, sources et transformations post émission. Au sein du programme P.O.V.A. (POLLution des Vallées Alpines), cette étude a pour cadre les vallées alpines de Chamonix et de la Maurienne et se décline autour de deux campagnes intensives de prélèvements, effectuées après la fermeture du tunnel sous le Mont Blanc au cours de l'été 2000 et de l'hiver 2001.

Les vallées alpines, dont l'image repose en partie sur la « pureté » de l'air, représentent un cadre très particulier pour les études de pollution atmosphérique. Elles sont, en effet, caractérisées par une importante concentration spatiale des émissions de précurseurs, et par des conditions dynamiques et chimiques spécifiques (activité convective, brises de vallée et forçage orographique, rayonnement solaire intense lié à l'altitude, couverture neigeuse, etc...). A ces contraintes géographiques locales s'ajoute la problématique du trafic routier. Depuis le temps des colporteurs, les Alpes sont au centre des échanges commerciaux européens. Au XVIII^{ème} siècle, alors que les denrées lourdes sont transportées par la mer, les marchandises précieuses sont portées à dos de mulet, à travers les sentes alpines. Aujourd'hui dans les Alpes, les caravanes ont été remplacées par les poids lourds et leur cortège de nuisances. Ses sommets attirent, de plus, de très nombreux touristes tant l'été que l'hiver. Par ailleurs, l'accident sous le tunnel du Mont Blanc, le 24 mars 1999, a stoppé net le transit international dans la vallée de Chamonix, réduisant ainsi au minimum le nombre de camions dans ce couloir alpin. Assumant la majorité du report du trafic, le nombre de poids lourds dans la vallée de la Maurienne a, quant à lui, considérablement augmenté, alors même que

l'autoroute permettant l'accès au tunnel du Fréjus n'était pas terminée. La circulation dans cette vallée a doublé en 1 an et était, en moyenne sur l'année 2000, de plus de 4000 camions/jour.

Le premier chapitre sera consacré à l'exposé des problématiques de l'étude. Dans une première partie, nous nous attacherons à décrire l'état des connaissances sur la fraction organique de l'aérosol troposphérique. La composition de l'aérosol organique en relation avec ses sources et les processus de formation secondaire sera particulièrement étudiée. Les enjeux de l'étude de l'aérosol organique seront également présentés. Cette première partie s'appuiera sur les ouvrages ou articles de synthèse suivants : Seinfeld et Pandis (1998), Jacobson et al (2000), Raes et al (2000), Penner et al (2001), Jenkin et Clemitshaw (2000), Turpin et al (2000) et Simoneit (2002a). La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la description du programme P.O.V.A., de ses objectifs généraux, des objectifs propres à ce travail et des campagnes de prélèvements réalisées.

Après avoir décrit les méthodes de prélèvements, de traitements et d'analyses employées au cours des campagnes intensives et exposé leurs limitations (Chapitre II), les résultats obtenus seront discutés en deux parties (Chapitre III). La première partie s'appuiera sur les composés bien décrits dans la littérature et apportant une information, soit sur les sources, soit sur l'état d'oxydation de la matière particulaire et dont la mesure présente un bon niveau de confiance. Nous tenterons ainsi d'établir des relations entre la composition chimique de la fraction organique, les sources, les paramètres météorologiques et les processus de dégradation et de transport. Concrètement, cette étude s'appuiera principalement sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et sur certaines composantes minoritaires de la Matière Organique Particulaire (MOP) comme des indicateurs de feux de bois et la nopinone, composé purement secondaire. Dans la seconde partie de la discussion, nous nous intéresserons à la spéciation quantitative de la MOP et étudierons plus particulièrement certaines familles comme les alcanes et les esters. Les relations préalablement mises en évidence seront également confrontées aux résultats obtenus sur la MOP.

Enfin, le dernier chapitre (Chapitre IV) sera consacré aux différents travaux entrepris dans le but d'améliorer la représentativité des prélèvements et la quantification de certains composants clefs de la matière organique particulaire, comme les acides carboxyliques, les alcools et les composés carbonylés.

Chapitre I

Problématiques de l'étude

Partie I

Problématique de l'aérosol organique :
sources, composition, processus de formation et enjeux

Chapitre I, Partie I

Problématique de l'aérosol organique : sources, composition, processus de formation et enjeux

I Introduction : l'aérosol troposphérique

Si l'atmosphère est avant tout un mélange gazeux, elle est également le réceptacle d'énormes quantités de matière solide, dont le flux d'émission total annuel est estimé entre 3 et 10 milliards de tonnes (Seinfeld et Pandis, 1998 ; Raes et al, 2000). Ces matières solides se trouvent dans l'atmosphère sous forme de fines particules, communément appelées aérosols. Elles sont émises dans l'atmosphère soit par des sources naturelles comme l'érosion éolienne des sols, le « spray » océanique, les éruptions volcaniques et la mise en suspension de débris divers (plantes, pneu...), soit par des sources anthropiques liées principalement aux combustions des dérivés du pétrole et de la biomasse. Les estimations des émissions globales des principales sources de particules sont présentées en annexe I.1. Emises directement sous forme solide (aérosols primaires) ou formées dans l'atmosphère par des processus de conversion gaz/particules (aérosols secondaires), les particules atmosphériques ont un diamètre couvrant plus de 4 ordres de grandeur, compris entre quelques nanomètres et une centaine de micromètres. Les particules dont le diamètre est inférieur à 1 μm se trouvent globalement à des concentrations comprises entre une dizaine et quelques milliers par cm^3 . Celles supérieures à 1 μm , pour la plupart d'origine naturelle, sont habituellement rencontrées à des concentrations de l'ordre de 1 par cm^3 (Seinfeld et Pandis, 1998).

Les particules sont éliminées du système atmosphérique principalement par deux mécanismes : déposition à la surface terrestre par gravitation (dépôt sec) ou incorporation dans les gouttelettes de nuage (dépôt humide) lors des épisodes de précipitations. Les temps de résidence des particules troposphériques sont relativement faibles et varient entre quelques minutes et quelques semaines (Seinfeld et Pandis, 1998). Etant donné ces faibles temps de résidence, et la distribution géographique non uniforme des sources de particules, l'aérosol troposphérique présente une variabilité considérable en concentration et composition à la surface de la Terre. Sa composition est complexe. L'aérosol est, en effet, constitué principalement de sulfate, d'ammonium, de nitrate, de chlorure, de certains métaux, d'éléments d'origine crustale, d'eau et de matériaux carbonés. La fraction carbonée est composée de carbone élémentaire (EC), et de carbone organique (OC), lui même constitué de plusieurs centaines de composés.

Heintzenberg (1989) a compilé les données antérieures à 1986 et a établi des compositions chimiques moyennes pour l'aérosol submicronique pour un certain nombre d'environnements. La figure I.1b présente les compositions moyennes ainsi obtenues pour trois types d'environnements distincts : urbain, continental non urbain (rural) et atmosphère

de fond (Arctique, Océan...). Les composantes majoritaires de l'aérosol submicronique sont le sulfate, le nitrate, l'ammonium, l'OC et l'EC qui représentent environ 80% de la masse sèche de l'aérosol ($<1\mu\text{m}$) pour les milieux urbains et ruraux. Ces distributions, à l'exception des atmosphères de fond, sont dominées par les sulfates et l'OC, contribuant respectivement à 28 et 31% de la masse des particules dans les milieux purement urbains et à 37 et 24% dans les environnements ruraux.

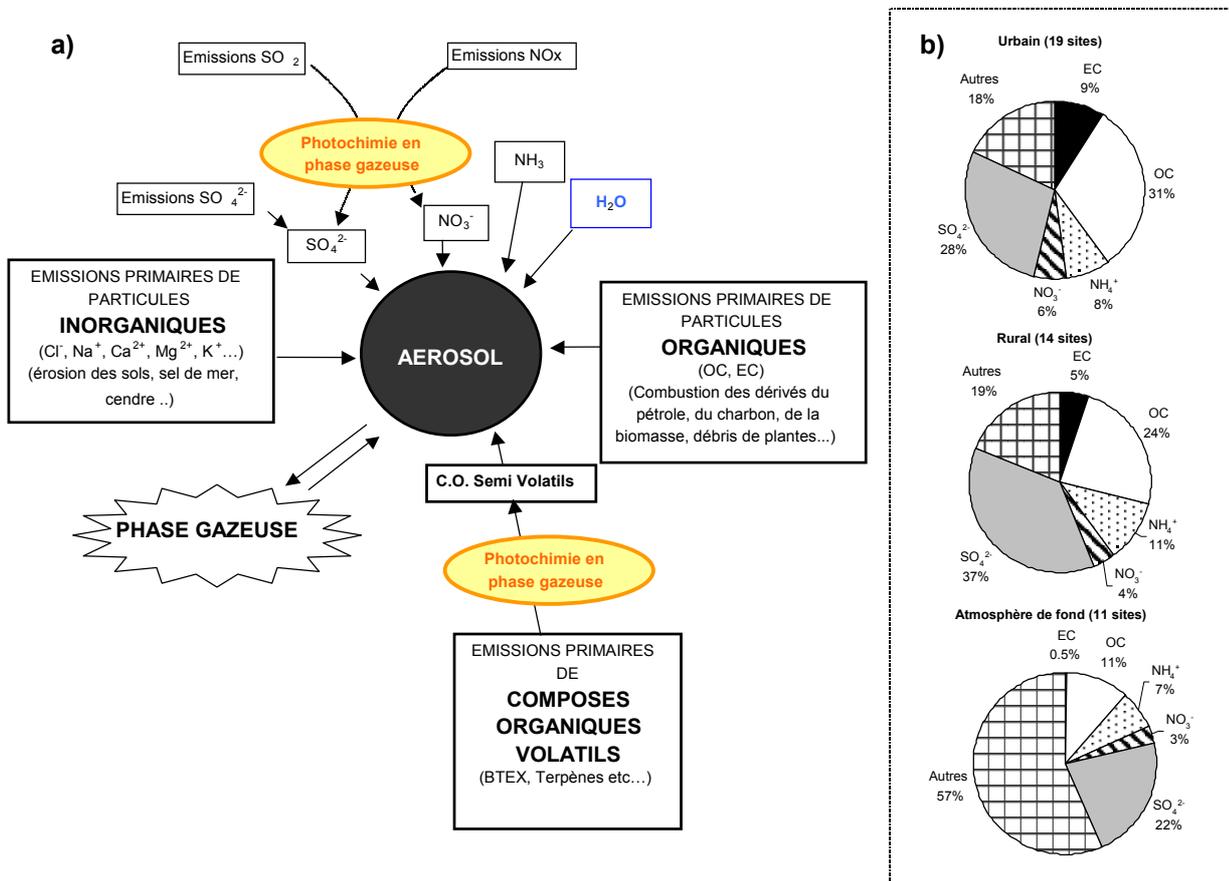


Figure I-1 : a) Voies d'incorporation des principales espèces constitutives de l'aérosol troposphérique ;
b) Composition moyenne de l'aérosol troposphérique ($D_p < 1\mu\text{m}$) d'après Heintzenberg (1989)

Ces différents composés, ou classe de composés, atteignent la phase particulaire par différents processus (figure I.1a). Parallèlement à l'émission directe de particules dans l'atmosphère, les conversions gaz/particules jouent un rôle prépondérant dans leur composition. De tels processus dépendent intimement de la chimie en phase gazeuse, catalysée par le radical OH[•], mettant en œuvre les composés organiques et les oxydes d'azotes (NO_x) et aboutissant à la formation d'ozone. A titre d'exemple, une voie de conversion du SO₂ gazeux en sulfate particulaire se fait à partir de la réaction $\text{SO}_2 + \text{OH}^\bullet$ conduisant à la formation de H₂SO₄ gazeux qui est rapidement transféré vers la phase particulaire, par nucléation, ou par adsorption sur une particule préexistante (Meng et al, 1997).

Ainsi, une fois en suspension, les aérosols ne constituent pas des entités stables, ils évoluent. Leur taille et leur composition se trouvent alors modifiées par de nombreux processus complexes dont les principaux sont la condensation d'espèces gazeuses, l'évaporation de certaines composantes de la phase particulaire, la coagulation avec d'autres particules et les réactions chimiques.

	<i>Flux estimé (Tg.an⁻¹)*</i>	<i>Références</i>
Carbone Organique (OC)		
Total	81	Lioussé et al, 1996
Combustion de biomasse	90	Kiehl et Rodhe, 1995 ¹ **
	45	} Lioussé et al, 1996
Fuel fossile	28	
Oxydation des COV biogéniques	8	
	18,5	Griffin et al, 1999a
	30-270	Andreae et Crutzen, 1997
Carbone élémentaire (EC)		
Total	10	Kiehl et Rodhe, 1995**
Total	12	} Lioussé et al, 1996
Combustion de biomasse	5,6	
Fuel fossile	6,6	

Tableau I-1 : Estimations des émissions globales annuelles en EC et OC

* : 1Tg = 10¹² g ; ** : d'après Seinfeld et Pandis, 1998

II Le carbone élémentaire (EC)

II.1 Définition

Le carbone élémentaire (EC), appelé également carbone *black* ou encore carbone réfractaire en raison de sa résistance aux hautes températures, est, quasi exclusivement, constitué d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Sa structure s'apparente à du graphite impur. L'EC est émis directement dans l'atmosphère (figure I.1a) au cours des processus de combustion (combustion de fuel fossile et combustion de biomasse) et est inerte chimiquement.

L'EC est souvent apparenté aux suies émises, notamment lors des combustions des dérivés du pétrole. Ces suies ne sont cependant pas uniquement constituées de carbone élémentaire. Elles contiennent, en effet, une part significative de matière organique fonctionnalisée (OC) adsorbée lors du refroidissement des produits de combustion, environ 10% d'atomes d'hydrogène et des traces de différents autres éléments comme l'oxygène ou

¹ Kiehl, J.T., and H. Rodhe, 1995. Modeling geographical and seasonal forcing due to aerosols in *Aerosol Forcing Climate*, edited by R.J. Charlson and J. Heintzenberg. Wiley, New York, pp. 281-296

l'azote renfermés dans la structure graphitique du noyau carboné (Seinfeld et Pandis, 1998). Il est donc difficile de dissocier complètement l'EC de l'OC, même conceptuellement. En pratique, à l'aide des méthodes d'analyses globales de la fraction carbonée les plus couramment utilisées, basées sur le principe thermo-optique (Huntzicker et al, 1982 ; Chow et al, 1993), la frontière entre ces deux fractions demeure également délicate à appréhender finement (Chow et al, 1993 ; Yang et Yu, 2002).

II.2 Sources et émissions globales

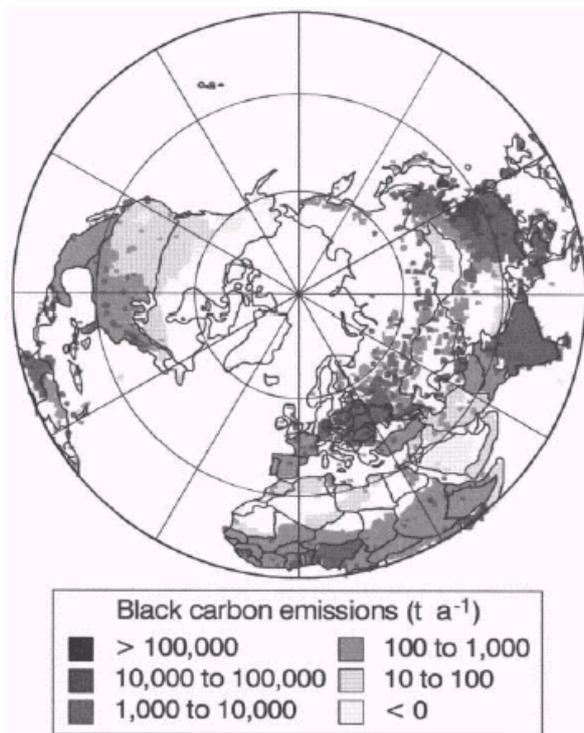


Figure I-2 : Distribution spatiale des émissions de carbone black en 1985 issue de la base de données « Global Emissions Inventory Activity (GEIA) » (d'après Macdonald et al, 2000)

Les estimations des émissions globales en EC sont de l'ordre de 10-12 millions de tonnes par an (tableau I.1). Selon Lioussé et al (1996) les émissions en EC se répartissent équitablement entre les combustions de fuel fossile (6,6 Tg.an⁻¹) et la combustion de biomasse (5,6 Tg.an⁻¹). En se basant sur des émissions totales en particules de l'ordre de 3 milliards de tonnes, l'EC ne représente alors qu'à peine 0,5 % du flux total. Les émissions ne sont cependant pas réparties uniformément à la surface de la planète. La figure I.2 présente la répartition spatiale des émissions de carbone *black* pour l'hémisphère Nord. Les émissions sont concentrées sur des zones géographiques réduites. Ces zones sont, soit densément peuplées comme l'Inde, la Chine, l'Amérique du Nord et l'Europe (particulièrement l'Europe de l'Est), soit caractérisées par des combustions de biomasse importantes (Afrique sub-saharienne et

Amérique du Sud). A l'échelle globale, les feux de savanes et de la forêt tropicale constituent des sources d'émissions très importantes de carbone élémentaire. Cumulées, elles sont estimées entre 2,2 (Yamasoe et al, 2000) et 4,1 Tg.an⁻¹ (Lioussé et al, 1996).

Les facteurs d'émission des principales sources d'EC (feux de savanes exclus) sont présentés dans le tableau I.2. Dans les centres urbains, la source véhiculaire est prépondérante. Pour cette classe de sources, les facteurs d'émission sont très variables et dépendent du carburant utilisé, du type de véhicules (véhicules légers, poids lourds), des caractéristiques moteur (puissance, cylindrée,..), et des caractéristiques de son utilisation (départ à froid, pentes, altitude – concentration en O₂ -...). Les valeurs rapportées dans le tableau I.2 ne

constituent ainsi que des ordres de grandeur. Néanmoins et conformément aux observations quotidiennes, les véhicules diesel sont fortement émetteurs de suies. Ils rejettent dans l'atmosphère globalement entre 15 et 150 fois plus de carbone élémentaire que les véhicules légers. On remarque également que l'utilisation de pots d'échappement catalytiques a fait chuter les émissions d'un facteur voisin de 10.

EC	Emissions (mg/kg)	Observations	Références
Sources véhiculaires			
<i>Essence</i>			
Véhicules légers catalysés	9 (0,8)^a	9 véhicules (1986-1994) ^{b, c}	Schauer et al, 2002a
Véhicules légers non catalysés	95 (8,3)^a	2 véhicules (1969-1970) ^{b, c}	Schauer et al, 2002a
<i>Diesel</i>			
Camionnettes	145 (57)^a	2 camionnettes (1995) ^{b, c}	Schauer et al, 1999b
Poids lourds	640 (165)^a	2 poids lourds (1987) ^{b, c}	Rogge et al, 1993a
<i>Estimations à partir de prélèvements réalisés en tunnel</i>			
Véhicules légers	30	Tunnel Caldecott (San Francisco)	Miguel et al, 1998
Poids lourds	1440	Tunnel Caldecott (San Francisco)	Miguel et al, 1998
Combustion de biomasse			
Feux de cheminée	130	Pin	Schauer et al, 2001
	160	Chêne	Schauer et al, 2001
	220	Eucalyptus	Schauer et al, 2001
Combustion conifères	430 (60-1660)^d	13 types de bois + branchages	Oros et Simoneit, 2001a
Combustion arbres à feuilles caduques	640 (145-1855)^d	5 types de bois + branchages	Oros et Simoneit, 2001b
Combustion de Charbon	560 (170-1370)^d	4 types de charbon	Oros et Simoneit, 2000

Tableau I-2 : Facteurs d'émissions en EC [mg/kg(combustible)] pour différents type de sources

a : valeur entre parenthèse correspond au facteur d'émission en mg.km^{-1} rapportée par l'auteur : la conversion en mg/kg est réalisée en considérant comme densité de l'essence et du diesel respectivement 743 et 830 g.L^{-1} (Miguel et al, 1998). Les consommations prises en compte sont 8,5 km.L^{-1} pour les véhicules légers essence, 2,12 km.L^{-1} pour les camionnettes diesel (assimilées ici à des véhicules légers) (Miguel et al, 1998) et 3,12 km.L^{-1} pour les poids lourds (Rogge et al, 1993a) ;

b : année de fabrication des véhicules ; *c* : émissions calculées sur banc d'essai selon la procédure américaine FTP (Federal Test Procedure) : cycle urbain ; *d* : valeur min et valeur max

La distribution granulométrique (figure I.3) de l'EC associé aux émissions véhiculaires présente un caractère unimodal fort et centré sur les particules de diamètre 0,1 μm (Venkataraman et al, 1994 ; Kerminen et al, 1997 ; Hildemann, 1991a).

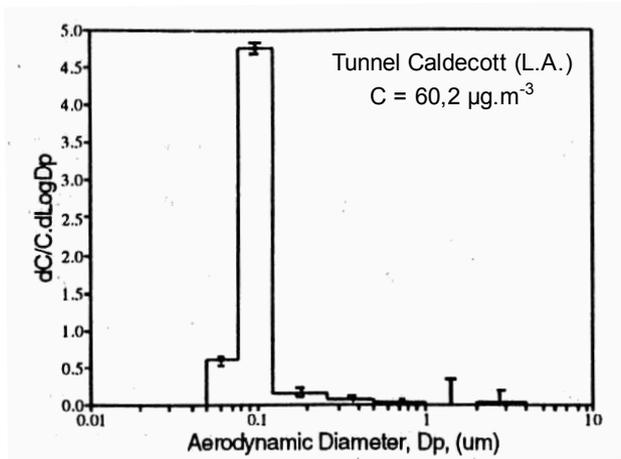


Figure I-3 : Distribution granulométrique du carbone élémentaire déterminée à l'aide de prélèvements réalisés en tunnel (Caldecott, San Francisco) (d'après Venkataraman et al, 1994) : 90% de la masse totale en EC est associée à des particules de diamètre inférieur à 0,1 µm

Les combustions de bois sont également fortement émettrices de carbone élémentaire. Leurs facteurs d'émission sont de l'ordre de ceux observés pour les véhicules diesel et globalement compris entre 60 et 1660 mg.kg⁻¹. Elles présentent également une très importante variabilité liée principalement à la nature de la combustion (feux couvants, ou avec flammes), au type de combustible (bois dur, bois tendre, présence de feuillage) et au degré d'humidité du combustible (Lioussé et al, 1996 ; Oros et Simoneit, 2001a-b). Au regard des facteurs d'émission du tableau I.2, la combustion de bois dur (arbres à feuilles caduques) émet sensiblement plus de suie que celle des bois tendres (conifères). Egalement, pour chacune de

ces natures de combustible, la présence de feuillage accroît les émissions d'un facteur voisin de 4. Enfin, Yamasoe et al (2000) estiment que les combustions de type feux couvant (*smoldering*) émettent des particules approximativement deux fois moins riches en EC que celles émises lors de feux avec flammes (*flaming*).

II.3 Concentrations atmosphériques d'EC

Les concentrations atmosphériques en carbone élémentaire sont globalement comprises entre 0,005 et 40 µg.m⁻³. Les plus faibles sont observées dans les régions les plus éloignées des zones sources comme l'Arctique ou l'Antarctique et sont de l'ordre de quelques ng.m⁻³ (Heintzenberg, 1989). Les plus élevées sont rencontrées dans les milieux urbains densément peuplés et peuvent atteindre des valeurs de l'ordre de 40 µg.m⁻³ dans des villes comme Santiago (Chili) (Didyk et al, 2000) ou Taiwan (Chen et al, 1997). Néanmoins, de tels niveaux de concentrations demeurent relativement exceptionnels. Les milieux urbains sont, plus classiquement, caractérisés par des concentrations comprises entre 1 et 20 µg.m⁻³ (Rogge et al, 1993b ; Venkataraman et Friedlander, 1994 ; Kendall et al, 2001 ; Didyk et al, 2000 ; Kuhlbusch et al, 1998 ; Höller et al, 2002). Pour les métropoles européennes, les concentrations atmosphériques de l'EC (tableau I.3) sont sensiblement moins élevées et comprises entre 1 et 5 µg.m⁻³. Cependant, au sein même d'une ville, les niveaux de EC présentent une importante variabilité spatiale. Ainsi, au voisinage des artères de circulation les concentrations sont beaucoup plus élevées, d'un facteur voisin de 4 par rapport aux sites de fond urbains. Dans les atmosphères rurales ou continentales européennes, les concentrations d'EC sont typiquement inférieures au µg.m⁻³ (tableau I.3). Ces différents résultats témoignent

de la relation étroite existant entre concentration en EC et proximité des sources de pollution. Enfin, en milieu alpin, Lavanchy et al (1999), rapportent des concentrations de carbone élémentaire comprises entre 0,002 et 0,42 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour des mesures réalisées sur la station Suisse de Jungfrauoch (3454 m a.s.l.), sur la période 1995-1997. Cependant ce site est plus caractéristique de la troposphère libre que des atmosphères de vallées.

Site	période	EC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	EC/PM^a	Ref
Fond urbain				
Paris	1984-1987	4,6	nd ^b	Brémond et al, 1989
Paris (Suburbain), Gif sur Yvette	1984-1987	2,2	nd ^b	
Mayence, Allemagne	Mars-Oct.1994	2,8	7,4 %	Kuhlbush et al, 1998
Vienne (centre ville), Autriche	Mai 1994	2,2	7,3 %	Horvath et al, 1996
Vienne (suburbain), Autriche	Mai 1994	1,2	5,2 %	Horvath et al, 1996
Londres, Angleterre	1995-1996	2,0 – 2,6	5,9-5,4 %	Kendall et al, 2001
Gand, Belgique	Sept-Oct. 1999	nf ^c	9,6 % (<1μm)^d 3,2 % (1-10 μm)^d	Maenhaut et al, 2002
Helsinki, Finlande	2000-2001	0,6-2,1	7-22 % (<2,5 μm)^d 4-12 % (<10 μm)^d	Viidanoja et al, 2002
Proximité d'une artère de circulation				
Paris	Août-Oct. 1997	13,6	43 % (<2,5 μm)^d 23 % (<10 μm)^d	Ruellan et Cachier, 2001
Paris	Avril-Mai 1998	19,8	nd	Leoz-Garziandia, 1998
Ruraux/continentaux				
Aspvreten (Centre Suède)	Juin-Sept 1996	0,1	2%	Zappoli et al, 1999
K-puszta (Hongrie)	Juin-Sept 1996	0,6	2,5%	Zappoli et al, 1999
San Pietro (Vallée du Po –Italie)	Juin-Sept 1996	1,0	2,5%	Zappoli et al, 1999
Sommet Alpin				
Jungfrauoch (3454 m a.s.l.) (Suisse)	1995-1996	0,002-0,42	nd	Lavanchy et al, 1999

Tableau I-3 : Concentration atmosphérique de l' EC et contribution massique aux particules en Europe;

a : PM (Particulate Matter) concentration massique des particules ; b : non déterminé ; c : non fourni ; d : taille des particules prises en compte dans la concentration massique en particules.

En termes de contribution aux PM10 (particules de diamètre inférieur à 10 μm), l'EC représente, pour les villes européennes, globalement entre 3 et 12 % de la masse des particules. Une contribution massique aux PM10 de l'ordre de 6-7 % peut être considérée comme représentative des milieux urbains européens. Cette valeur moyenne est en bon accord avec celle déterminée pour les particules submicromiques par Heintzenberg (1989) (9%). Les concentrations relatives en EC sont, là encore, dépendantes de la proximité du site de mesure aux sources. A proximité des voies de circulation, elles peuvent atteindre plus de 20 %, alors que dans les milieux ruraux, elles sont de l'ordre de 2-2,5%.

III Le carbone organique (OC)

III.1 Définitions

Le carbone organique (OC) peut être défini comme la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques fonctionnalisés. Cependant, sa définition précise, comme celle de l'EC, est de type opérationnelle et dépend donc de la méthode analytique employée pour sa détermination. La mesure de l'OC est une mesure globale et représente la quantité de carbone associée aux composés organiques particuliers. Elle s'exprime en équivalent méthane. Cette mesure ne renseigne donc pas exactement sur la masse des composés organiques collectés. Afin de tenir compte des autres atomes constitutifs des molécules organiques (O, N, halogènes..), un facteur correctif est appliqué. Il est habituellement compris entre 1,2 et 1,8 (Seinfeld et Pandis, 1998) (voir chapitre III, Partie II, § II.2.1 pour plus de détails). Les mesures d'OC ainsi corrigées sont appelées OM (*Organic Matter*). L'OM peut également être appelé Matière Organique Particulaire (MOP). Nous établirons néanmoins une différence entre ces deux termes. L'OM caractérisera l'ensemble de la fraction organique fonctionnalisée sans distinction entre composés tandis que la MOP caractérisera la fraction de l'OM résolue. La concentration de la MOP représente, alors, la somme des concentrations individuelles des composés organiques identifiés et quantifiés.

Les composés organiques particuliers sont émis dans l'atmosphère directement (OC primaire) mais peuvent se former *in situ* par condensation ou nucléation des produits de dégradation photochimique des Composés Organiques Volatils (COV) (OC secondaire) (figure I.1a). L'OC est ainsi constitué d'une multitude de composés organiques différents.

III.2 Concentrations atmosphériques d'OC

Les concentrations d'OC sont globalement comprises entre quelques centaines de ng.m^{-3} , dans les régions les plus reculées, et quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ en milieu urbain (Heintzenberg, 1989). Le tableau I.4 présente les concentrations d'OC déterminées dans différents milieux en Europe. Ces valeurs ne sont pas corrigées et sont exprimées en équivalent méthane. Au sein des villes, les concentrations d'OC sont comprises entre 3 et 35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ et représentent de 13 à 60% de la masse des particules, en accord avec la valeur moyenne de 31 % déterminée par Heintzenberg (1989). Comme pour l'EC, les concentrations d'OC sont plus faibles dans les milieux ruraux (entre 2 et 6 $\mu\text{g.m}^{-3}$) mais les différences sont, toutefois, moins accentuées. Egalement, au regard des contributions massiques, la part d'OC est, en atmosphère rurale, sensiblement équivalente à celle observée en milieux urbains. L'OC représente, en effet, entre 6 et 37 % de la masse des particules. Ce phénomène traduit les apports différenciés d'OC soit anthropiques où biogéniques primaires soit secondaires. Il

existe donc une grande variabilité dans les concentrations et les contributions de l'OC qui vont dépendre non seulement du type de source et de leur proximité du site étudié, mais également des conditions photooxydantes rencontrées au cours du transport de l'aérosol. L'interprétation de ces données est donc beaucoup plus complexe que celles relatives à l'EC.

Site	période	OC ($\mu\text{g}(\text{C})\cdot\text{m}^{-3}$)	OC/PM^a	Ref
Fond urbain				
Paris	1984-1987	16,4	nd^b	Brémond et al, 1989
Paris (Suburbain), Gif sur Yvette	1984-1987	7,5	nd	
Mayence, Allemagne	Mars-Oct. 1994	5,2	13%	Kuhlbush et al, 1998
Londres, Angleterre	1995-1996	6,3-7,6	17,2-17-5%	Kendall et al, 2001
Gand, Belgique	Sept-Oct. 1999	nf^c	32% (<1μm)^d 28% (1-10μm)	Maenhaut et al, 2002
Helsinki, Finlande	2000-2001	3,0-5,9	18-26%	Viidanoja et al, 2002
Proximité d'une artère de circulation				
Paris	Août-Oct. 1997	34,6	60% (<10μm)	Ruellan et Cachier, 2001
Ruraux/continentaux				
Pertouli (Grèce) (Forêt)	Juillet-Août 1997	5	6,5%	Pio et al, 2001a
Aspvreten (Centre Suède) (Forêt)	Juin-Sept 1996	2,2	37%	Zappoli et al, 1999
K-puszta (Hongrie)	Juin-Sept 1996	5,0	21%	Zappoli et al, 1999
San Pietro (Vallée du Po –Italie)	Juin-Sept 1996	6,2	16%	Zappoli et al, 1999
Sommet Alpin				
Jungfraujoch (3454 m a.s.l.) (Suisse)	1995-1996	0,02-0,61	nd	Lavanchy et al, 1999

Tableau I-4 : Concentration atmosphérique de l' OC et contribution massique aux particules en Europe ;

a : PM (Particulate Matter) concentration massique des particules ; b : non déterminé ; c : non fourni ; d : taille des particules prises en compte dans la concentration en PM.

III.3 L'aérosol organique primaire

III.3.1 Sources et facteurs d'émissions

Les sources primaires des composés organiques particulaires sont multiples. Rogge et al (1996) et Schauer et al (1996) rapportent plus d'une quarantaine de sources primaires différentes d'OC en milieu urbain (Los Angeles). En se basant sur les travaux menés par Gray et al (1986) et Hildemann et al (1991b), ils estiment les émissions journalières totales d'OC à approximativement 30 tonnes/jour, sur une surface de 80x80 km située à Los Angeles pour l'année 1982. Si ces données apparaissent relativement anciennes, elles constituent, néanmoins, le seul cadastre à petite échelle, disponible dans la littérature, des émissions d'OC.

III.3.1.1 Emissions anthropiques

Les émissions véhiculaires directes (combustion des carburants) constituent, tout type de

véhicules confondus, l'une des principales sources, représentant 20 % des émissions d'OC. Les émissions des véhicules diesel et essence contribuent respectivement à 6 et 14%. Cependant, dans cette étude (1982), les véhicules non catalysés, quasi absents aujourd'hui du parc automobile, participent à plus de 80 % des émissions d'OC dues aux véhicules essence. L'importance de la contribution des véhicules non catalysés est, en partie, lié à des facteurs d'émission en OC, 150 fois supérieures à ceux mesurés pour les véhicules catalysés (tableau I.5). On remarque également, comme pour l'EC, des facteurs d'émission d'un ordre de grandeur supérieur pour les véhicules diesel et particulièrement pour les poids lourds comparés à ceux des véhicules catalysés essence.

OC	Emissions (mg/kg)	Observations	Références
Sources véhiculaires			
<i>Essence</i>			
Véhicules légers catalysés	37 (3,2)^a	9 véhicules (1986-1994) ^{b, c}	Schauer et al, 2002a
Véhicules légers non catalysés	5700 (497)^a	2 véhicules (1969-1970) ^{b, c}	Schauer et al, 2002a
<i>Diesel</i>			
Camionnettes	140 (56)^a	2 camionnettes (1995) ^{b, c}	Schauer et al, 1999b
Poids lourds	530 (133)^a	2 poids lourds (1987) ^{b, c}	Rogge et al, 1993a
Combustion de biomasse			
Feux de cheminée	5320	Pin	Schauer et al, 2001
	3010	Chêne	Schauer et al, 2001
	3710	Eucalyptus	Schauer et al, 2001
Combustion conifères	14100(1495-46908)^d	13 types de bois + branchages	Oros et Simoneit, 2001a
Combustion arbres à feuilles caduques	12230 (2051-25476)^d	5 types de bois + branchages	Oros et Simoneit, 2001b
Combustion de Charbon	11540 (5200-17800)^d	4 types de charbon	Oros et Simoneit, 2000
Sources domestiques			
Cuisson viande (grillade)	10640^e	Sur barbecue à gaz	Schauer et al, 1999a
Friture	8200-17200^f	Cuisson de légumes 2 huiles naturelles testées	Schauer et al, 2002c

Tableau I-5 : Facteurs d'émissions en OC [mg/kg(combustible)] pour différents type de sources

a : valeur entre parenthèse correspond au facteur d'émission en $mg.km^{-1}$ rapportée par l'auteur : la conversion en mg/kg est réalisée comme pour le tableau I.2;

b : année de fabrication des véhicules ; *c* : émissions calculées sur banc d'essai selon la procédure américaine FTP (Federal Test Procedure) : cycle urbain ; *d* : valeur min et valeur max ; *e* : en mg d'OC /kg de viande grillée ; *f* : en mg d'OC / kg de légumes frits

Le trafic véhiculaire est également responsable d'émissions indirectes par la mise en

suspension de débris de pneu, de poussières des routes et de plaquettes de frein. Ces émissions sont, potentiellement, très importantes et leur contribution aux émissions d'OC a été estimée à près de 20 % (Rogge et al, 1996 ; Schauer et al , 1996). Rogge et al (1993e) rapportent un taux moyen d'usure de bande de roulement pour un pneu compris entre 0,006 et 0,09 g.km⁻¹, dépendant de la nature du revêtement de la chaussée, des conditions de circulations (vitesse, freinage...), et des caractéristiques du pneu (neuf, rechapé, pression...). Ces émissions se font essentiellement par l'intermédiaire de grosses particules au temps de vie relativement court.

La troisième source dominante est constituée par les émissions liées à la préparation de la nourriture et principalement la cuisson des viandes (grillade) et l'usage de fritures pour la cuisson des légumes. Elle représente, toujours sur l'étude menée à Los Angeles en 1982, 21% des émissions totales d'OC. Cette estimation est corroborée par Schauer et al (1999a, 2002c) qui ont mis en évidence des facteurs d'émissions très importants pour ces deux sources. Ils sont estimés, en effet, à 10,6 g d'OC émis par kilogramme de viande grillée et entre 8,2 et 17,2 g/kg de légumes frits (tableau I.5) mais dépendent très étroitement du temps de cuisson, de la quantité de graisses contenue dans les viandes ou encore de la présence de systèmes d'éliminations (hottes aspirantes...) (Schauer et al, 1999a-2002c).

Les combustions de bois à usage domestique sont également fortement émettrices de particules organiques et présentent des facteurs d'émissions globalement compris entre 3 et 46 g/kg de combustible brûlé (tableau I.5). Ces taux d'émissions sont très variables et vont dépendre, comme pour l'EC, du type de combustible, de la nature de la combustion et du taux d'humidité. Selon les valeurs rapportées de Schauer et al (1996) et Rogge et al (1996), cette source contribuerait à 21 % des émissions (Los Angeles, 1982). Néanmoins, les combustions de biomasse, à un niveau planétaire (feux de savanes et de la forêt tropicale, procédés d'écobuage), constituent une source d'OC deux fois plus importante que celle liée aux combustions de fuel fossile (Liousse et al, 1996) (tableau I.1). Les combustions de bois à usage domestique ne représentent, en effet, que moins de 20% de l'OC émis par les combustions de biomasse (Liousse et al, 1996).

La combustion de charbon présente également de forts taux d'émissions en OC (11,5 g/kg) comparables à ceux des feux de bois. Néanmoins, leur faible utilisation, dans les pays occidentaux, ne fait pas de ce type d'émission une source prédominante dans les villes de ces pays. La participation de cette source a été estimée à 76 kg/jour (Los Angeles, 1982) soit moins de 0,2 % des émissions d'OC.

Les différentes autres sources anthropiques potentiellement importantes sont industrielles (industrie du pétrole, chimique, métallurgique...), la combustion du tabac (2,7 % des émissions totales soit approximativement la contribution des véhicules essence catalysés, Los Angeles, 1982), et la combustion de gaz naturel par les appareillages ménagers (0,1 % des émissions totales, Los Angeles, 1982) – Rogge et al (1993c) estiment le facteur d'émission en fines particules ($D_p < 2\mu\text{m}$) pour cette source à 45 ng/kJ - .

III.3.1.2 Emissions naturelles

La source naturelle primaire d'OC est principalement liée à l'activité végétale avec l'émission de cires par respiration ou par abrasion mécanique du vent sur les feuilles (Rogge et al, 1993d). Ces cires sont abondantes dans les végétaux terrestres et sont caractérisées par des microcristaux ou des tubes creux de dimension micronique ou submicronique. Elles jouent un rôle physiologique prépondérant dans la rétention d'eau (d'après Rogge et al, 1993d ; Rogge et al, 1996). Il est, à l'heure actuelle, encore très délicat d'appréhender les facteurs d'émissions de cette source. Des méthodes de détermination indirectes, basées sur l'empreinte chimique de l'OC et sur des équations du bilan de matière (voir Chapitre III, Partie I, § V.2), ont mis en évidence des contributions relativement modestes de ces cires végétales à l'OC ambiant, dans les atmosphères urbaines. Elles sont estimées entre 2 et 0,5% à Los Angeles (Schauer et al, 1996-2002b). Néanmoins, l'importance des cires végétales a été montrée dans les processus de formation de l'OC lors des combustions de biomasse (Abas et al, 1995 ; Standley et Simoneit, 1987 ; Oros et Simoneit, 2001a-b)

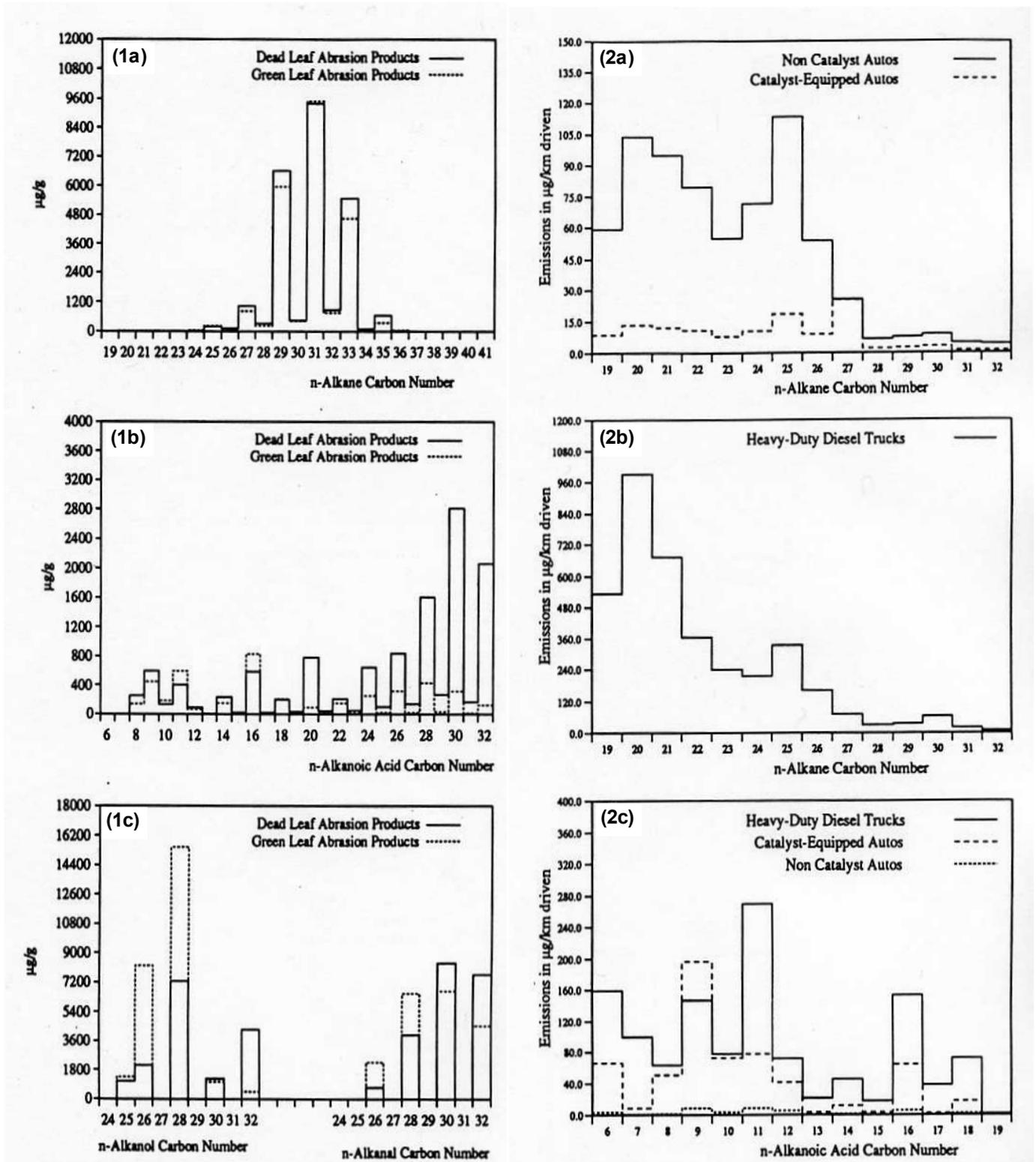
Un second processus d'émissions naturelles consiste en la resuspension de débris de végétaux (morts ou vivants), de pollens, de spores (Rogge et al, 1993d). Enfin, l'activité bactérienne et phytoplanctonique joue un rôle dans les émissions d'OC dans l'atmosphère et essentiellement en milieu marin (Simo et al, 1991 ; Sicre et al, 1987 ; Ciccioli et al, 1994). Son importance reste encore spéculative (Jacobson et al, 2000).

III.3.2 Composition de l'OC à l'émission

L'OC primaire forme une matrice organique très complexe. Plusieurs centaines de composés organiques distincts ont déjà pu être identifiés, représentant globalement entre 10 et 80 % en masse de l'OC émis, selon les sources. Si les connaissances sur la composition moléculaire de l'OC à l'émission se sont considérablement accrues au cours de ces 15 dernières années et principalement grâce aux travaux menés par Standley et Simoneit (1987) Hildemann et al (1991a-b), Rogge et al (1993a,c,d,e ;1998), Frazer et al (1998), Schauer et al (1999a,b ;2001 ;2002a,c), Oros et Simoneit (2000; 2001a,b), Fine et al (1999 ;2001 ; 2002), un important effort de caractérisation et de compréhension reste à fournir.

Parmi les molécules identifiées, il faut distinguer deux classes de composés :

- les composés non spécifiques de sources, c'est-à-dire émis par plusieurs sources différentes;
- les composés source-spécifiques émis par un seul type de source.



Figures 1-4 : Exemples de profils d'émissions pour certaines familles de composés organiques particulières non sources-spécifiques

1) cires végétales d'après Rogge et al (1993d) ; 2) émissions véhiculaires d'après Rogge et al (1993a)

III.3.2.1 Les composés non spécifiques de sources

Les composés non spécifiques d'une source unique appartiennent très majoritairement aux grandes familles de la chimie organique que sont les alcanes, les acides carboxyliques, les alcools, les aldéhydes, les cétones, et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les contributions relatives de ces différentes familles aux émissions de carbone organique sont très variables en fonction des sources. Egalement, selon la source, des caractéristiques particulières se dessinent au sein de chaque famille de composés.

Les alcanes, identifiés et quantifiés dans les études menées à l'émission, sont essentiellement des alcanes linéaires (n-alcanes). La présence d'alcanes cycliques et ramifiés, aux structures variées, est également rapportée. Les n-alcanes particuliers, composés parmi les plus étudiés, ont globalement une chaîne carbonée comprise entre C_{10} et C_{41} . Ils sont émis par toutes les sources, qu'elles soient naturelles ou anthropiques. Les n-alcanes les plus abondants dans les cires végétales ont des chaînes carbonées préférentiellement $>C_{20}$ et sont dominés par les C_{27} , C_{29} , C_{31} , et C_{33} (figure I.4, 1a) (Rogge et al, 1993d ; De Almeida Azevedo et al, 1999 ; Cecinato et al, 1999). Ils présentent également une prédominance très marquée d'alcanes à nombre de carbone impair. Le CPI (*Carbon Preference Index*), défini comme le rapport des concentrations (ou des facteurs d'émissions) des composés à nombre de carbones impair sur celles des composés à nombre de carbones pair, est typiquement pour la source végétale de l'ordre de 6-8 (De Almeida Azevedo, 1999 ; Standley et Simoneit, 1987 ; Rogge et al, 1993d). En revanche, les alcanes identifiés dans le pétrole brut et ses dérivés ne montrent aucune parité particulière ($CPI \approx 1$) indiquant la perte de cette propriété au cours du long processus de maturation. Ces processus de maturation sont, également, accompagnés d'un déplacement des alcanes majoritaires (C_{max}) vers des chaînes plus courtes (Rogge et al, 1993d). Dans le pétrole brut, les alcanes les plus abondants sont, en effet, compris entre C_{22} et C_{25} (Rogge et al, 1993a,d). Ainsi, les n-alcanes préférentiellement émis lors des combustions incomplètes des dérivés du pétrole sont compris entre C_{16} et C_{27} et ne présentent aucune parité particulière ($CPI \approx 1$) (figure I.4, 2a-b) (Rogge et al, 1993a ; Schauer et al, 1999b, 2002a). Dans l'étude menée par Rogge et al (1993a), on remarque également une distribution bimodale centrée sur les C_{20} et C_{25} (figure I.4, 2a-b). Une étude plus approfondie des alcanes est présentée au chapitre III partie II § IV.

La famille **des acides carboxyliques** regroupe des acides linéaires saturés (C_6 - C_{32}), et mono ou poly insaturés (essentiellement C_{16} et C_{18}) ainsi que des diacides linéaires (C_9 - C_{22}). Les acides carboxyliques représentent la famille la plus fortement émise. Ils sont également issus de tous les types de sources. Les contributions des acides carboxyliques, dominées par les acides linéaires saturés et insaturés, sont particulièrement importantes dans les émissions de fritures et de cuisson de viandes, représentant respectivement 80 et 50 % de la masse des

composés émis et identifiés (Schauer et al, 1999a ; 2002c). Elles sont sensiblement moins importantes dans les émissions véhiculaires (entre 20 et 50% - Rogge et al, 1993a ; Schauer et al, 1999b ; 2002a -) et dans les cires végétales (de 20 à 30% -Rogge et al, 1993d-) et sont beaucoup plus faibles dans les émissions liées aux combustions de biomasse (de 1% à 15%) (Schauer et al, 2001 ; Rogge et al, 1998). Au sein de cette famille, les acides linéaires saturés (acides n-alcanoïques) sont les mieux documentés. Comme pour les alcanes, de grandes tendances se dessinent. Les acides n-alcanoïques présents dans les cires végétales ont une chaîne carbonée comprise entre C_8 et C_{32} ($C_{max} = 16, 26, 28, 30, 32$) et présentent une prédominance très importante des composés à chaîne carbonée paire (figure I.4, 1b) (Rogge et al, 1993d). Une empreinte assez similaire est observée pour les émissions des combustions de biomasse mais est dominée par les C_{16} (Oros et Simoneit, 2001a-b ; Rogge et al, 1998 ; Schauer et al, 2001). Les acides n-alcanoïques, émis lors des combustions des dérivés du pétrole, sont caractérisés par des chaînes carbonées plus courtes, comprises entre C_8 et C_{21} , et sans parité particulière (figure I.4, 2c). Les distributions sont dominées par les acides comportant 9, 11, 16 et 18 atomes de carbone (Rogge, 1993a ; Schauer et al, 1999b-2002a). Enfin les émissions d'acides relatives aux activités culinaires sont dominées par les C_{16} et C_{18} (Schauer et al, 1999a-2002c).

Les **alcools** et **aldéhydes** linéaires sont synthétisés enzymatiquement par les plantes à partir d'acides n-alcanoïques (Rogge et al, 1993d). Les n-alcools et n-aldéhydes ainsi formés constituent des composés abondants dans les cires vasculaires, représentant approximativement 50% de la masse des composés identifiés. Leurs squelettes comportent quasi exclusivement un nombre d'atomes de carbone pair compris entre 25 et 32 (figure I.4, 1c) (Rogge et al, 1993d). Les aldéhydes et alcools observés sur des aérosols de combustions de biomasse présentent des signatures identiques (Oros et Simoneit, 2001 a-b ; Standley et Simoneit, 1987). Toutefois, Nolte et al (2001) rapportent une gamme d'alcools linéaires plus étendue dans les aérosols de combustions de bois (C_{14} - C_{30}). Schauer et al (1999a) ont mis en évidence la présence d'aldéhydes linéaires saturés (C_7 - C_{15} ; $C_{max} = 7, 8$ et 9) et insaturés (C_{10} - C_{11}), ne montrant aucune parité, dans les émissions liées à la cuisson de la viande. Les combustions des dérivés du pétrole sont, aussi, émettrices d'aldéhydes linéaires (C_7 - C_{13} ; $C_{max} = 9$) (Schauer et al, 1999b-2002a). Enfin, les émissions véhiculaires sont caractérisées par la présence de benzaldéhydes poly substitués (Schauer et al, 1999b).

Les **cétones** primaires sont, quasi exclusivement, des cétones linéaires portant leur groupement fonctionnel en position 2, de type n-alcan-2-one. Elles ont globalement une chaîne carbonée comprise entre C_9 et C_{33} mais demeurent relativement peu documentées. Les n-alcan-2-ones ont été mises en évidence dans les combustions de bois durs (Oros et Simoneit, 2001b), de bois tendres (Oros et Simoneit, 2001a) et de charbon (Oros et Simoneit, 2000) et lors de la cuisson de viande (Schauer et al, 1999a). Lors des combustions de bois, ces cétones ont une chaîne carbonée comprise entre C_{16} et C_{33} ($C_{max} = 19, 27$ et 29) préférentiellement

impaire (CPI de l'ordre de 3-4). Pour les combustions de charbon, les alcan-2-ones sont compris entre C_9 et C_{33} et un léger abaissement du CPI est observé (CPI = 0,9-1,9). Leur présence dans l'aérosol de combustion semble résulter de combustions partielles des alcanes. Celles émises lors de la cuisson de viande sont à chaîne plus courte (C_{10} - C_{17} ; $C_{\max} = 10$).

Enfin les **Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)** constituent la famille la mieux documentée. Ils sont émis par toutes les combustions et constituent d'excellents indicateurs de pollution. Pour cette raison, un paragraphe particulier leur est consacré dans ce chapitre (§ III.3.3).

III.3.2.2 Les composés sources-spécifiques

Les composés sources-spécifiques sont, également, couramment appelés traceurs. Néanmoins, si ces deux termes indiquent l'unicité de la source pour le composé ainsi caractérisé, le terme traceur implique une structure chimique non évolutive et donc une relative stabilité vis-à-vis des oxydants atmosphériques. Or, cette dernière condition n'est, souvent, soit non documentée, soit non vérifiée. Le terme d'indicateur sera alors, dans ce cas, préféré. Compte tenu de leur importance dans l'identification des sources de l'aérosol collecté dans l'atmosphère, cette classe de composés a particulièrement été recherchée et étudiée. Un grand nombre d'indicateurs de sources ont ainsi pu être mis en évidence. Nous nous intéresserons dans cette partie, exclusivement, aux composés organiques majeurs, spécifiques des sources de combustions de la biomasse et des dérivés du pétrole.

III.3.2.2.1 **Combustion de biomasse**

Les principaux composés organiques indicateurs identifiés dans les particules formées lors des combustions de biomasse sont rapportées (Oros et Simoneit, 2001a-b ; Fine et al, 2001-2002 ; Simoneit, 1999-2002a ; Simoneit et Elias, 2001 ; Simoneit et al, 1999 ; Nolte et al, 2001 ; Schauer et al, 2001 ; Rogge et al, 1998) pour de nombreuses espèces de plantes. Ces composés sont, soit naturels, présents dans le combustible organique, soit des produits de dégradation formés au cours de la combustion (déshydratation, décarboxylation...). Deux groupes principaux de composés peuvent être distingués : ceux issus de la pyrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose et ceux issus de la pyrolyse de la lignine.

La cellulose et l'hémicellulose sont des bio polymères très abondants dans les végétaux et principalement dans le bois. Ils représentent respectivement 40-50 % et 20-30 % de la masse de bois sec (Oros et Simoneit, 2001b). La cellulose (figure I.5) est un polymère linéaire constitué de 7000 à 12000 monomères de D-glucose, tandis que l'hémicellulose est un polysaccharide à chaîne plus courte (100-200 monomères) composé de glucose, de mannose,

galactose, xylose, ... (Oros et Simoneit, 2001b). La pyrolyse de la cellulose donne naissance à des déshydromonosaccharides, dont le lévoglucosan (1,6-anhydro-β-D-glucopyranose) est le plus abondant (Simoneit et al, 1999 ; Schauer et al, 2001 ; Nolte et al, 2001) (figure I.5). Selon le même principe, le galactosan et le mannosan sont formés par pyrolyse de l'hémicellulose. Des pyrolyses de ces bio polymères, le lévoglucosan est le produit de dégradation le plus abondant devant le galactosan et le mannosan. Nolte et al (2001) ont mis en évidence des facteurs d'émissions du lévoglucosan compris entre 650 et 1400 mg/kg lors de combustions de différents de bois (chêne, pin, eucalyptus), un à deux ordres de grandeur supérieurs à ceux mesurés pour le galactosan et le mannosan. Ces facteurs d'émissions sont en très bon accord avec ceux déterminés par Schauer et al (2001) pour des expérimentations menées sur les mêmes types de combustible (compris entre 700 et 1900 mg/kg). Le lévoglucosan est, de plus, émis sur de fines particules (d'après Simoneit et al, 1999) et est très résistant aux processus de dégradation atmosphérique (Fraser et Lakshmanan, 2000). Il a été identifié comme un composé abondant dans les aérosols des milieux urbains (Simoneit et al, 1999 ; Nolte et al, 2001) et a été détecté en faible concentration sur la plupart des échantillons collectés en milieu océanique (Simoneit et Elias, 2000), confirmant sa grande stabilité. Ces différentes propriétés en font un des composés traceurs des combustions de biomasse les plus intéressants et les plus étudiés actuellement.

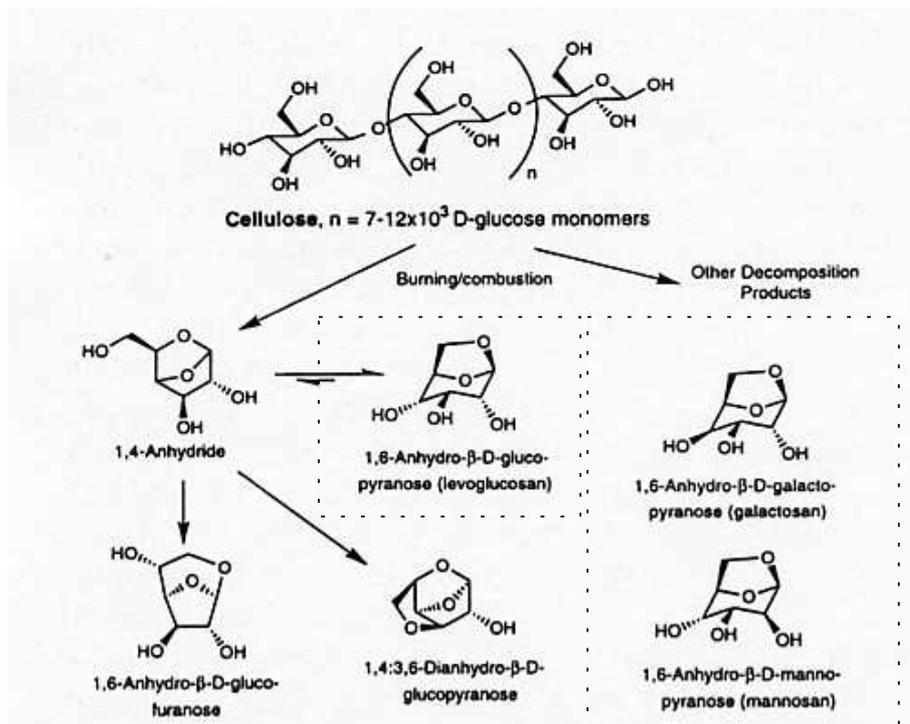


Figure I-5 : Principaux composés issus de la pyrolyse de la cellulose : formation du lévoglucosan (composé majoritaire); Le manosan et le galactosan sont formés selon le même principe à partir de l'hémicellulose ;
D'après Simoneit, 2002

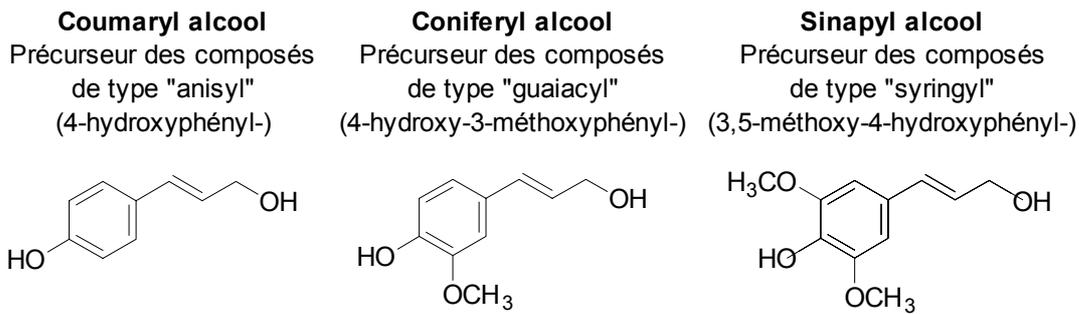


Figure I-6 : Précurseurs des lignines

La lignine est un bio polymère irrégulier constitué de monomères hydroxy- et méthoxyphénylpropane différents et représente approximativement 20-30 % de la masse sèche du bois (Oros et Simoneit, 2001b ; Nolte et al, 2001). Les précurseurs de la biosynthèse de la lignine sont les alcools coumarylique, coniferylique et sinapylique (figure I.6). L'alcool coumarylique est le monomère prédominant de la lignine contenue dans les herbes (graminées) mais est peu présent dans les bois dur et tendre. L'alcool coniferylique constitue un précurseur prépondérant de la lignine des bois tendres (gymnospermes). Les bois durs (angiospermes) sont, quant à eux, caractérisés par une lignine biosynthétisée à partir des alcools coniferyliques et sinapyliques (Nolte et al, 2001).

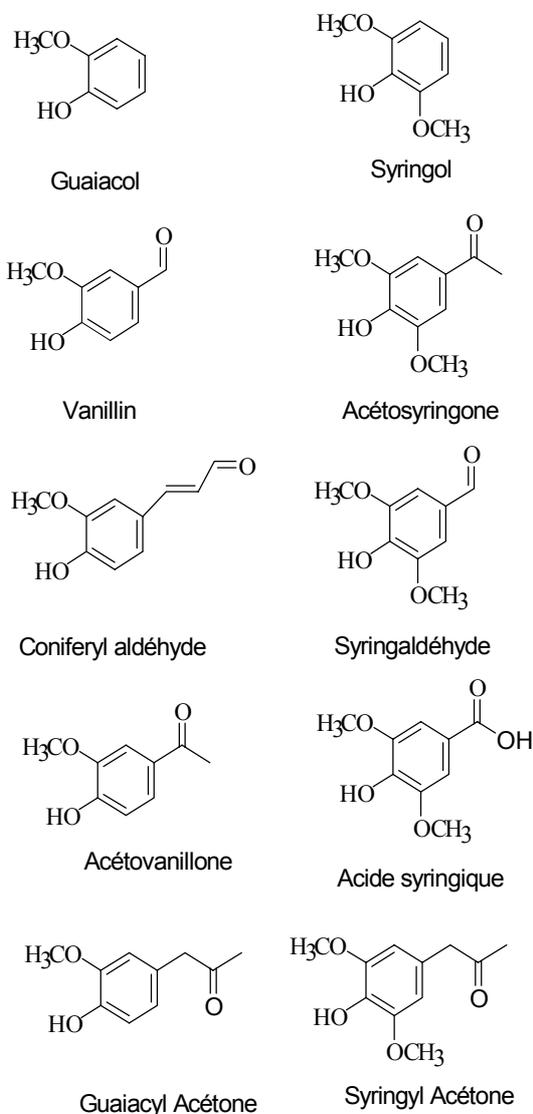


Figure I.7 : Principaux produits de dégradations des lignines mis en évidence lors de la combustion de bois

La combustion (pyrolyse) des lignines donne naissance à de nombreux produits de dégradations (alcools, acides, carbonyles) conservant, en règle générale, les groupements caractéristiques du cycle benzénique (-OH et -OCH₃) de leur composé parent (Nolte et al, 2001 ; Schauer et al, 2001 ; Simoneit, 2002a). Nolte et al (2001) ont pu en identifier jusqu'à 35. Leurs structures sont présentées en annexe I.2. L'ensemble de ces composés constitue une fraction majeure de la composante organique de l'aérosol de combustion de biomasse (Rogge et al, 1998 ; Schauer et al, 2001, Nolte et al, 2001). Les combustions de bois tendres (conifères) émettent une grande quantité de composés de type guaiacyl (4-hydroxy-3-méthoxyphényl-) dérivés du coniferyl alcool. Les principaux sont la vanillin, le 3-guaiacylpropanol, l'acétovanillone et le coniferyl aldéhyde avec des facteurs d'émissions respectivement de 15, 24, 32 et

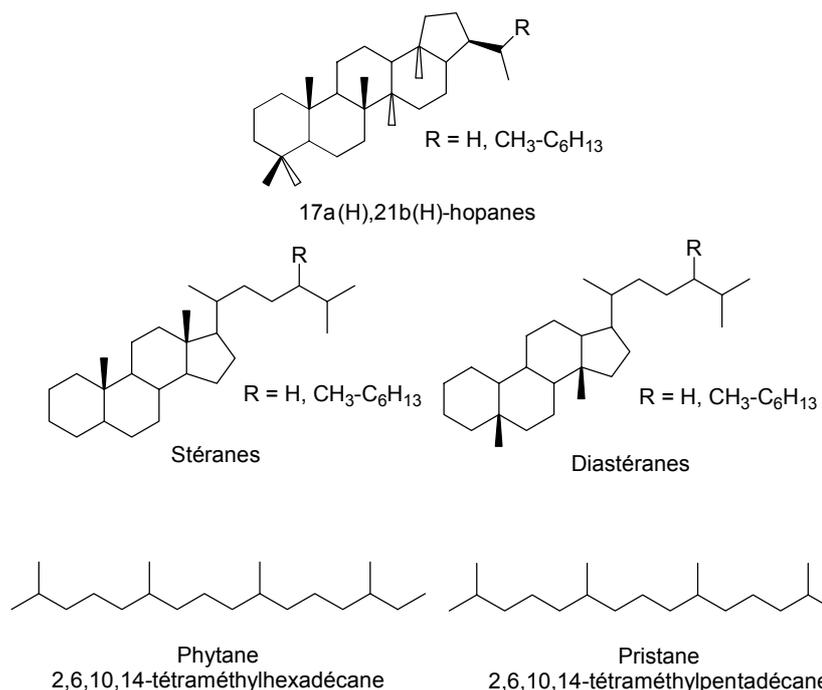
125 mg.kg⁻¹ (Nolte et al, 2001). Le guaiacol, le plus simple des composés de type guaiacyl, est plus faiblement émis en phase particulaire (0,4 mg.kg⁻¹, selon Schauer et al, 2001). Les composés de type syringyl (3,5-diméthoxy-4-hydroxyphényl) ne sont, en règle générale, pas détectés dans les combustions de bois tendres (conifères). En revanche, dans le cas des combustions des bois durs, les composés de type syringyl sont généralement plus abondants que leurs homologues de type guaiacyl. Les composés les plus fortement émis en phase particulaire sont, selon Nolte et al (2001), le syringaldéhyde (35-41 mg.kg⁻¹), l'acétosyringone (17-31 mg.kg⁻¹), le syringyl acétone (68-106 mg.kg⁻¹) et l'acide syringique (6-22 mg.kg⁻¹). Le syringol présente, comme le guaiacol, un facteur d'émission relativement faible, de l'ordre de 2 mg.kg⁻¹. Bien que peu de données existent sur la réactivité de ces méthoxyphénols, il semble qu'ils soient dégradés relativement rapidement dans l'atmosphère. Ils n'ont, en effet et contrairement au lévoglucosan, pas été détectés dans l'étude spécifique sur les indicateurs de combustion menée par Simoneit et Elias (2000) en milieu océanique. Ces auteurs émettent l'hypothèse d'une transformation de ces composés en catéchol ou en acide hydroxybenzoïque au cours du transport atmosphérique.

Enfin, une dernière catégorie majeure d'indicateurs de combustion de biomasse est constituée par les **diterpenoïdes** et leurs produits de dégradation thermique (les structures moléculaires des composés cités sont présentées en annexe I.3). Les diterpenoïdes sont des composés naturels présents essentiellement dans la résine des conifères (Simoneit et al, 2002). Les composés diterpenoïdiques, prédominants, identifiés dans les émissions de combustion de résineux sont les acides iso-pimariques, pimariques, sandaracopimariques et abiétiques et leurs produits d'altération thermique, majoritairement les acides 8,15-pimaradien-18-oïques et déhydroabiétiques (Oros et Simoneit, 2001a ; Schauer et al, 2001 ; Rogge et al, 1998). L'acide déhydroabiétique est l'un des composés les plus fortement émis (30-400 mg.kg⁻¹) lors de ces combustions (Rogge et al, 1998 ; Oros et Simoneit, 2001a ; Schauer et al, 2001). La plupart de ces acides issus des résines (pimariques, abiétiques, 8,15-pimaradien-18-oïque) semblent, en effet, s'oxyder dans l'atmosphère en acide déhydroabiétique (Oros et Simoneit, 2001a), lui conférant, ainsi, des propriétés d'indicateurs des combustions de conifères (Simoneit, 2002a ; Simoneit et Elias, 2001). Enfin, le rétène (HAP alkylé), considéré comme traceur univoque de ces combustions (Ramdahl, 1983), est également un produit d'altération thermique des diterpenoïdes.

III.3.2.2.2 Combustion des dérivés du pétrole

Les composés sources-spécifiques des combustions des dérivés du pétrole sont sensiblement moins nombreux. Les séries des 17 α (H),21 β (H)-hopanes et des stéranes constituent d'excellents marqueurs des contaminations d'origine pétrolière. Leurs structures spécifiques (figure I.8) témoignent de la maturation de la matière organique au cours de

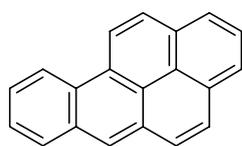
millions d'années (Standley et Simoneit, 1987). Leurs isomères sont couramment étudiés en géochimie pétrolière pour comparer la maturité des roches mères à celle des pétroles (d'après Simoneit, 1999 ; Rogge et al, 1993a). A l'émission et dans l'atmosphère, les hopanes (C_{29} - C_{35}) sont les plus abondants. Les facteurs d'émissions individuels des hopanes sont globalement compris entre $1-100 \mu\text{g.km}^{-1}$ pour les véhicules diesel (Schauer et al, 1999b ; Rogge et al, 1993a) et entre $0,02$ et $9 \mu\text{g.km}^{-1}$ pour les véhicules essence catalysés (Rogge et al, 1993a ; Schauer et al, 2002a). Les stéranes et diastéranes sont, quant à eux, émis de façon plus marginale. Schauer et al (2002a) ont, de plus, montré que ces différents composés n'étaient pas présents dans les carburants utilisés, mais dans les huiles moteurs. Leur présence à l'échappement traduit donc l'émission des huiles lubrifiantes imbrûlées.



Figures I-8 : Structures moléculaires des principaux indicateurs des combustions des dérivés du pétrole.

En revanche, des composés comme le phytane et le pristane (figure I.8) sont très abondants dans les carburants et particulièrement les carburants diesels ($\approx 6\text{mg/g}$ pour chaque composé ; Schauer et al, 2002a). Ils sont fortement émis dans l'atmosphère et considérés comme de bons indicateurs des émissions véhiculaires (Simoneit, 1984 ; Didyk et al, 2000 ; Schauer et al, 1996 ; Rogge et al, 1993b).

III.3.3 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) particuliers



Benzo(a)pyrène

Figure I.9 : Structure moléculaire du Benzo(a)pyrène

III.3.3.1 Caractéristiques générales

Les HAP constituent, dans l'environnement, une classe de composés organiques particulière, très probablement la plus étudiée. Ils sont constitués, à l'image du benzo(a)pyrène (figure I.9),

uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en cycles aromatiques condensés. Les propriétés physico-chimiques et biologiques des principaux HAP sont présentées dans le tableau I.6.

Composé	Abrév.	Classe IARC ^a	M (g.mol ⁻¹)	Solubilité/eau (µg.L ⁻¹)	Log K _{ow} ^b	Log p° (Torr) ^c	Caér/Cgaz ^d
Naphtalène	NAP	3	128,1	31 700	3,37	-	-
Phénanthrène	PHE	3	178,2	1,3	4,46	-3,50	0,0031
Anthracène	ANT	3	178,2	73	4,45	-3,53	0,0033
Fluoranthène	FLA	3	202,3	260	5,53	-4,54	0,0036
Pyrène	PYR	3	202,3	135	5,32	-4,73	0,056
Chrysène	CHR	3	228,3	2	5,86	-6,06	1,3
Benzo(a)anthracène	BaA	2A	228,3	14	6,04	-6,02	1,2
Benzo(b)fluoranthène	BbF	2B	252,3	-	6,57	-7,12	16
Benzo(k)fluoranthène	BkF	2B	252,3	-	6,84	-7,13	17
Benzo(a)pyrène	BaP	2A	252,3	0,05	6,04	-7,33	27
Dibenzo(a,h)anthracène	DBA	2A	278,4	-	6,75	-	-
Benzo(ghi)pérylène	BgP	3	276,3	0,3	7,23	-	-
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	IP	2B	252,1	-	7,66	-	-
Coronène	COR	3	300,1	0,1	6,75	-	-

Tableau I.6 : Propriétés physiques, chimiques et biologiques de certains HAP

a : Classe IARC (International Association for Research on Cancer – www.iarc.fr):

Classe 1 : cancérigène pour l'homme ;

Classe 2A : cancérigène probable pour l'homme ;

Classe 2B : cancérigène possible pour l'homme ;

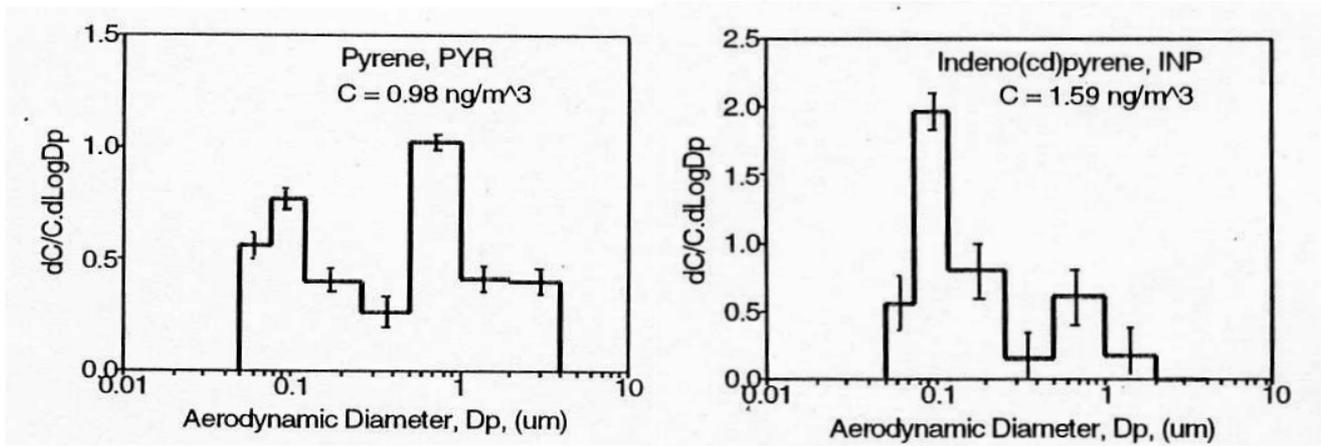
Classe 3 : inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme ;

Classe 4 : probablement pas cancérigène pour l'homme

b : Coefficient de partage octanol/eau ; c : à 20 °C d'après Pankow et Bildeman, 1992 ; d : Rapport entre les concentrations du HAP_i en phase particulaire et en phase gazeuse. Basé sur des données collectées à Osaka (Japon) et en considérant une masse totale d'aérosol de 100 µg.m⁻³ (D'après Pankow et Bildeman, 1992)

Les HAP purs sont des substances habituellement colorées, cristallines à température ambiante. Les propriétés physiques des HAP varient selon leur masse moléculaire et leur structure (Annexe I.4). A l'exception du naphtalène, leurs solubilités dans l'eau sont très faibles. Parallèlement, leurs coefficients de partage octanol/eau (K_{ow}) sont relativement élevés, témoignant d'un important potentiel d'adsorption sur les matières organiques particulaires en suspension dans l'air ou dans l'eau ainsi que d'un fort potentiel de bioconcentration dans les organismes. Ces composés sont ubiquistes, présents à la fois dans l'atmosphère, l'eau, les sols et les aliments et leur présence sur les poussières interstellaires est même très fortement soupçonnée (Genzel et Lutz, 2000 ; Ehrenfreund et Foing, 1995).

Dans la problématique de l'aérosol atmosphérique, l'importance des HAP a été mise en évidence, dès 1942, par la découverte que des extraits organiques de particules collectées



Figures I.10 : Distributions granulométriques du PYR et de l'IP relatives à des prélèvements réalisés à Los Angeles (Pico Rivera) au cours de l'hiver 1989 (d'après Venkataraman et Friedlander, 1994).

dans l'air ambiant provoquaient des cancers chez les animaux de laboratoire (d'après Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 1997). Ils ont, dès lors, fait l'objet de nombreuses études afin de mieux appréhender leur pouvoir cancérigène et mutagène ainsi que leurs sources et leurs devenir. Un grand nombre de HAP ont ainsi pu être identifiés dans l'atmosphère, du naphthalène (2 cycles) présent très préférentiellement en phase gazeuse, au coronène (7 cycles) strictement particulaire. Les HAP de masse moléculaire intermédiaire, et particulièrement ceux de 4 cycles et moins, sont en équilibre entre les phases gazeuse et particulaire (tableau I.6). La distribution gaz/particules des HAP dépend de leur pression de vapeur saturante, de la température et de l'humidité relative du milieu ambiant (Goss et Eisenreich, 1997 ; Jang et Kamens, 1998). Récemment, Offenbergl et Baker (2002) ont, également, montré qu'elle dépendait de la quantité de matière organique adsorbée sur la particule ainsi que du diamètre aérodynamique équivalent des particules. Dans l'atmosphère, les HAP sont préférentiellement (70-80% en masse) associés au mode fin de l'aérosol ($D_p < 1 \mu\text{m}$) (figures I.10) (Venkataraman et Fiedler, 1994 ; Aceves et Grimalt, 1993 ; Schnelle-Kreis et al, 2001 ; Kiss et al, 1998 ; Pistikopoulos et al, 1990b ; Miguel et al, 1998). Ils appartiennent donc à la fraction inhalable de l'aérosol.

III.3.3.2 Sources et facteurs d'émissions des HAP

Bien que des processus de formation naturelle par diagenèse aient été mis en évidence (Dachs et al, 1996), les HAP présents dans l'atmosphère sont formés au cours des combustions incomplètes ou pyrosynthèse de matière organique. Les HAP sont, par ailleurs, considérés comme des précurseurs de la formation des suies (Miguel et al, 1998 ; Venkataraman et al, 1994 ; Seinfeld et Pandis, 1998). Ils sont donc issus très majoritairement des combustions des dérivés du pétrole, de charbons, de gaz naturel, de bois et plus généralement de la biomasse et des ordures ménagères (Besombes et al, 2001). Enfin, des

quantités importantes de HAP peuvent être injectées dans l'atmosphère lors d'éruptions volcaniques (Nikolaou et al, 1984 ; Hoyau, 1997). En effet, dans les carottes glaciaires prélevées en arctique, des pics de concentration en HAP sont observés et peuvent être mis en relation directe avec les grandes éruptions volcaniques de ces derniers siècles (Laki –1784-, Tambora –1817-, Katmaï –1912-) (Hoyau, 1997).

En milieu urbain et péri urbain, les principales sources de HAP sont les émissions véhiculaires et le chauffage domestique, source dont la contribution augmente significativement l'hiver (Rogge et al, 1996 ; Aceves et Grimalt, 1993 ; Lim et al, 1999 ; Carrichia et al, 1999 ; Schnelle-Kreis et al, 2001 ; Pistikopoulos et al, 1990a ; Nielsen, 1996). Parmi les sources liées au chauffage domestique, la combustion de bois, bien qu'elle ne soit que peu utilisée en tant que telle dans les grandes villes occidentales, joue un rôle prépondérant dans les émissions de HAP (Simoneit, 2002a). Schauer et al (1996) et Schauer et Cass (2000) ont, en effet, calculé, en milieu urbain (Los Angeles), des contributions moyennes annuelles (1982) des feux de bois à usage domestique à l'OC ambiant compris entre 5 et 22% mais pouvant atteindre entre 30 et 65 % au cours des mois d'hiver (résultat pour l'année 1996). Les proportions massiques des HAP à l'OC sont, de plus, supérieures dans les émissions des combustions de bois que dans les émissions véhiculaires (Tableau I.7), suggérant des contaminations en HAP issus des combustions incomplètes dans les feux de cheminée potentiellement très importantes. Li et Kamens (1993) estiment, également, qu'avec les émissions véhiculaires, la combustion de bois à usage domestique constitue la source la plus importante de HAP. Cette estimation est corroborée par des facteurs d'émissions en HAP (compris entre 4 et 14 mg.kg⁻¹) de 1 à 3 ordres de grandeur plus importants que ceux calculés pour les émissions véhiculaires (tableau I.7). Ces derniers sont, sur ces quelques exemples, compris entre 0,01 et 0,07 mg.kg⁻¹ pour les véhicules essence récents et entre 0,25 et 1,4 mg.kg⁻¹ pour les poids lourds.

Il demeure, cependant, très délicat d'estimer précisément les facteurs d'émissions en HAP compte tenu du grand nombre de paramètres les influençant. Dans le cas des émissions véhiculaires, le paramètre prépondérant dans la variabilité des facteurs d'émissions, pour un type de carburant donné, est la température du moteur. Combet et al (1993) ont, en effet, mis en évidence des émissions en HAP 20 fois plus importantes dans le cas d'utilisation à froid pour les véhicules essence (moyenne sur 10 véhicules testés, cycle INRETS urbain lent). Cette différence entre moteur froid et moteur chaud est également observable dans le cas des véhicules diesel, mais dans une moindre mesure (facteur 1,5 – moyenne sur 20 véhicules). L'âge des véhicules (tableau I.7), la puissance moteur, ainsi que la vitesse moyenne influencent également très significativement les taux d'émissions (Combet et al, 1993). Enfin, l'utilisation de pots catalytiques fait chuter les quantités de HAP émises d'un facteur compris entre 20 et 1000 (Schauer et al, 2002a ; Rogge et al, 1993a ; Paturel et al, 1996).

HAP (Σ) ^a	Emissions ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	ΣOC (%)	Observations	Références
Sources véhiculaires				
<i>Essence</i>				
Véhicules légers catalysés	8,1[‡] (0,7)^b	0,02	9 véhicules (1986-1994) ^{d, e}	Schauer et al, 2002a
Véhicules légers catalysés	350 (26)^c	2,8	7 véhicules (1977-1983) ^{d, e}	Rogge et al, 1993a
Véhicules légers	72,5[†]	-	Calculées à partir de mesures réalisées en tunnel (San Francisco)	Miguel et al, 1998
<i>Diesel</i>				
Poids lourds	240 (60,2)^b	0.5	2 poids lourds (1987) ^{d, e}	Rogge et al, 1993a
Poids lourds	1403[†]	-	Calculées à partir de mesures réalisées en tunnel (San Francisco)	Miguel et al, 1998
Combustion de bois à usage domestique				
	13700[‡]	2,5	Pin	Schauer, 2001
	6900[‡]	-	Pin	Rogge et al, 1998
	5000[‡]	1,7	Chêne	Schauer, 2001
	4900[‡]	-	Chêne	Rogge et al, 1998
	3700[‡]	1	Eucalyptus	Schauer, 2001
Combustion de Charbon	950.10³	82	4 types de charbon	Oros et Simoneit, 2000

Tableau I.7 : Facteurs d'émissions en HAP [$\mu\text{g.kg}(\text{combustible})^{-1}$] pour différents type de sources

a : Somme des 11 HAP, en phase particulaire, suivants : FLA, PYR, BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, BgP, IP, COR ; [‡] : Σ calculée sans le COR ; [†] : Σ calculés sans le COR et le BeP ;

b : valeur entre parenthèse correspond au facteur d'émission en $\mu\text{g.km}^{-1}$ rapportée par l'auteur : la conversion en $\mu\text{g}/\text{kg}$ est réalisée comme pour le tableau I.2; c : conversion des $\mu\text{g.km}^{-1}$ en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ réalisée en considérant une consommation de $9,9 \text{ km.L}^{-1}$ (Rogge et al, 1993a) et une densité de 0.74 kg.L^{-1} (Miguel et al, 1998) ;

d : année de fabrication des véhicules ; e : émissions calculées sur banc d'essai selon la procédure américaine FTP (Federal Test Procedure) : cycle urbain

Parallèlement à ces paramètres propres aux véhicules et à leur utilisation, la composition des carburants, et en premier lieu leur concentration en HAP, est également un facteur appréciable dans les quantités émises dans l'atmosphère (Marr et al, 1999 ; Mi et al, 1998 ; Rogge et al, 1993a). Plus le carburant contient de HAP, plus les émissions sont importantes. Marr et al (1999) ont, de plus, mis en évidence, pour les véhicules essence, une corrélation étroite entre composition du carburant et facteurs d'émissions, témoignant de l'importance des rejets de carburants imbrûlés. Dans le cas des combustions de biomasse, les conditions de combustions (température, humidité, disponibilité en oxygène) influencent les facteurs d'émissions au même titre que la nature du combustible (type de bois, présence de feuillage..) (Standley et Simoneit, 1987 ; Jenkins et al, 1996). Les résultats obtenus par Jenkins et al (1996) montrent que les combustions de bois de type *smoldering* (peu oxygénées) émettent 4-5 fois plus de HAP que les combustions de type *flaming*.

Néanmoins, le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique - www.citepa.org) estime, en se basant sur la méthodologie CORINAIR², à 324 tonnes la quantité totale de HAP émise dans l'atmosphère, en France, pour l'année 2000 (données de février 2002). Il convient, toutefois, de considérer cette valeur avec quelques précautions compte tenu de la grande variabilité des facteurs d'émissions.

III.3.3.3 Signatures chimiques des HAP à l'émission

L'étude des signatures chimiques des HAP à l'émission a fait l'objet de très nombreux travaux menés depuis plus de 30 ans. Puisqu'un même HAP est émis par chacune des sources, les objectifs de ces études sont de mettre en évidence des relations entre les abondances individuelles des HAP qui soient caractéristiques d'un type d'émission. Ces relations ont un caractère primordial dans l'identification et la détermination quantitative des influences des sources de l'aérosol de pollution. Deux approches ont ainsi été développées : l'étude des profils, c'est-à-dire les contributions relatives des différents HAP à la concentration totale, et celle des rapports entre HAP. Dans cette partie, nous examinerons plus particulièrement les signatures des émissions véhiculaires et des combustions de bois.

III.3.3.3.1 **Profils des HAP à l'émission**

III.3.3.3.1.1 Sources véhiculaires

L'étude des profils des sources véhiculaires a été réalisée par de nombreux auteurs, soit sur banc d'essai (Rogge et al, 1993a ; Schauer et al, 1999b-2002a, Paturel et al, 1996 ; Combet et al, 1993 ; Li et Kamens, 1993 ; Leoz-Garziandia, 1998 ; Duran et al, 2001 ; Khalili et al, 1995), soit par l'intermédiaire de prélèvements réalisés dans des tunnels (Hering et al, 1984 ; Miguel et al, 1998 ; Fraser et al, 1998 ; Venkataraman et al, 1994 ; Oda et al, 2001 ; Marr et al, 1999 ; Wingfors et al, 2001 ; Staehelin et al, 1998, Miguel et Pereira, 1989).

Si, comme pour les facteurs d'émissions en HAP totaux, une grande variabilité est observée dans les profils (figure I.11), quelques points remarquables peuvent être relevés.

² La méthodologie CORINAIR a été développée dans le projet européen CORINE (CORINE pour CO-ordination of INformation on the Environment), et constitue le guide méthodologique de calculs des émissions atmosphériques le plus utilisé en Europe.

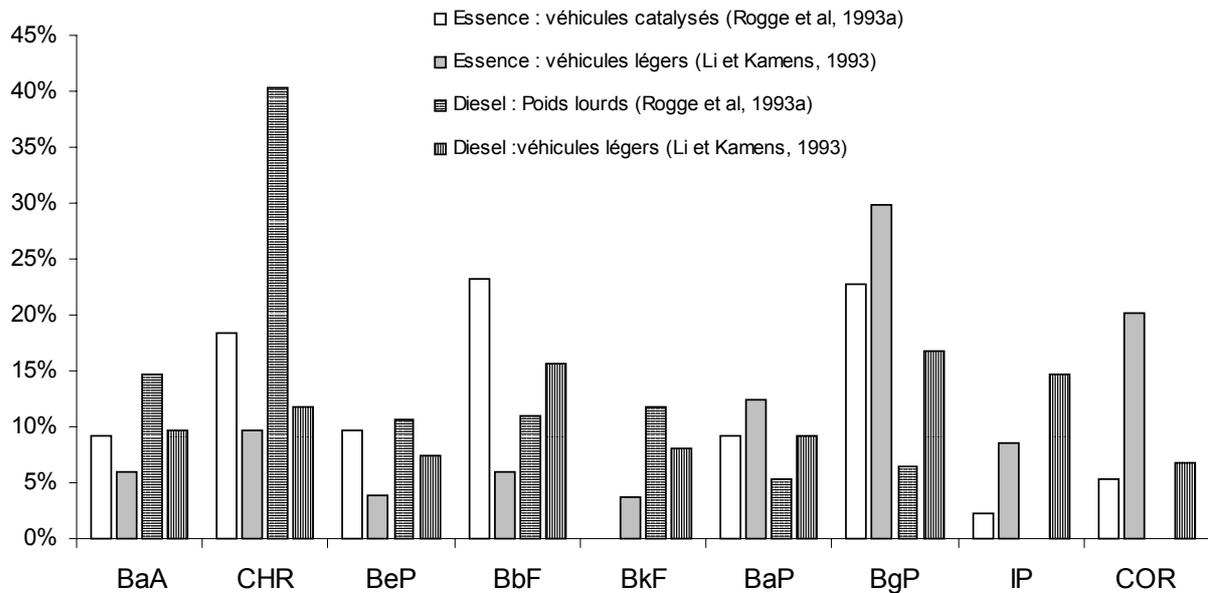


Figure I-11 : Exemples de profils d'émissions en HAP pour les sources véhiculaires diesel et essence

Tout d'abord, les émissions véhiculaires essence sont caractérisées par des HAP à plus haut poids moléculaire que ceux émis par les véhicules diesel. Ce phénomène est particulièrement marqué pour le benzo(ghi)pérylène (BgP) et le coronène (COR) (Rogge et al, 1993a ; Miguel et al, 1998, Miguel et Pereira, 1989) et semble être en relation avec les températures de fonctionnement des moteurs (Rogge et al, 1993a, Combet et al, 1996, Schauer et al, 2002a). Les processus de combustions des moteurs essence nécessitent, en effet, des températures plus importantes que celles des moteurs diesel (d'après Nielsen, 1996). De plus, Combet et al (1993) ont montré que les facteurs d'émissions en BgP étaient, dans le cas de cycles réalisés avec un moteur chaud, supérieurs d'environ 55% à ceux obtenus lors des mêmes cycles mais de type moteur froid (résultat moyen sur l'ensemble des cycles INRETS). Le même résultat est obtenu pour l'IP, mais dans une moindre mesure (augmentation de 25% entre moteur froid et moteur chaud). Ces résultats sont également corroborés par les travaux réalisés par Marr et al (1999) établissant, pour les véhicules essence, une corrélation directe entre la composition du carburant et celle des échappements. Dans cette étude, seul le BgP présente des taux d'émissions nettement supérieurs à ceux pouvant être extrapolés à partir de la composition du carburant, suggérant des processus de formation par pyrosynthèse au sein du moteur, processus nécessitant de fortes températures (Marr et al, 1999 ; Combet et al, 1993). Ainsi, les émissions véhiculaires essence sont caractérisées par une abondance en BgP et COR (Nielsen, 1996 ; Li et Kamens, 1993 ; Rogge et al, 1993a).

Dans le cas des émissions diesel, Marr et al (1999) n'ont mis en évidence aucune corrélation entre les compositions des carburants et celles des émissions. Ce résultat témoigne de l'importance des émissions d'huiles moteurs imbrûlées et des processus de

formation interne, comparés aux émissions de carburants imbrûlés. Compte tenu des abondances relatives en HAP lourds, significativement plus faibles pour les véhicules diesel que pour les véhicules essence, il semble que les rejets d'huiles moteurs soient un facteur important dans les émissions diesel. Ce même phénomène est aussi suggéré pour les émissions d'hopanes (§ III.3.2.2.2) (Schauer et al, 2002a). Enfin, Combet et al (1993) n'ont observé aucune modification de la signature chimique en HAP en fonction de la température moteur pour les véhicules diesel. Les émissions diesel sont couramment distinguées des émissions essence par de plus grandes concentrations relatives en benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(k)fluoranthène (BkF) et chrysène (CHR) (Li et Kamens, 1993 ; Hering et al, 1984 ; Li et al, 1996 ; Duran et al, 2001 ; Rogge et al, 1993a).

III.3.3.3.1.2 Combustion de bois

La figure I.12 présente 3 profils de HAP déterminés à partir d'études menées sur la combustion de bois à usage domestique (Rogge et al, 1998 ; Li et Kamens, 1993). Ils sont dominés, essentiellement, par le CHR et, dans une moindre mesure, par les benzofluoranthènes. Dans l'étude de Rogge et al (1998), le CHR représente 70 % de la masse des 9 HAP pris en compte pour le calcul, lors de la combustion de chêne (facteur d'émission : 2,8 mg.kg⁻¹). Toutefois, pour le même type de combustion (même nature de bois et conditions équivalentes), les données rapportées par Schauer et al (2001) permettent de calculer, sur la même base de HAP, une contribution en CHR très significativement inférieure (30% ; facteur d'émission : 0,75 mg.kg⁻¹) témoignant, là encore, de la grande variabilité des profils.

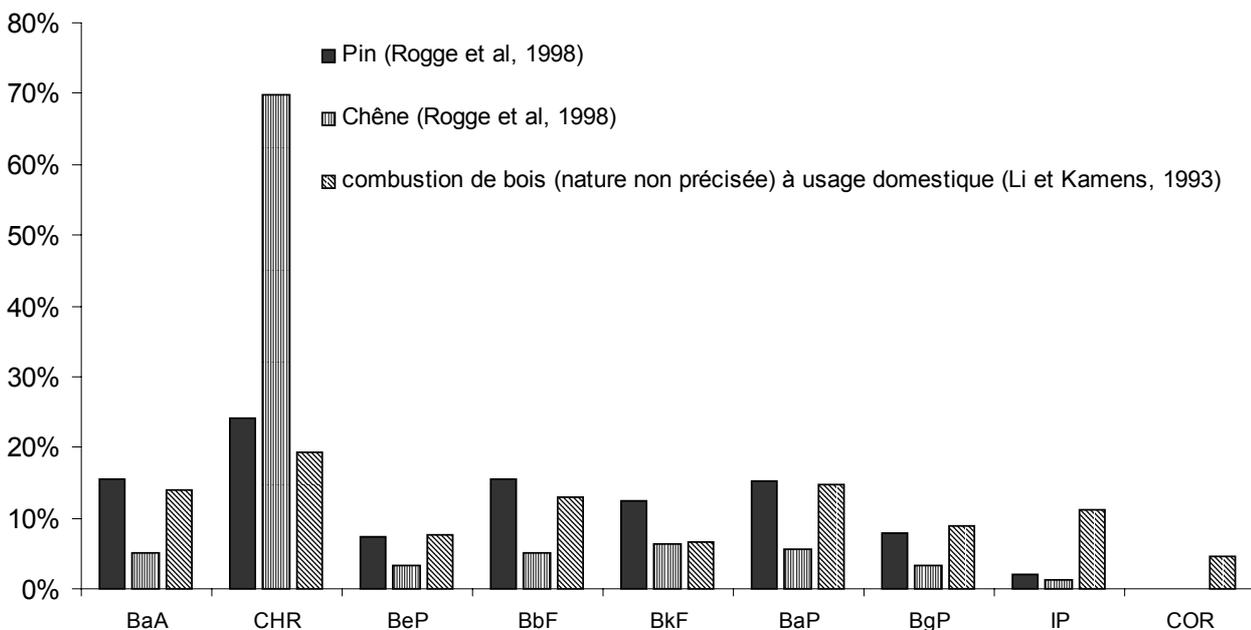


Figure I-12 : Exemples de profils d'émissions en HAP des combustions de bois à usage domestique

On remarque également, comme pour les émissions diesel, les faibles contributions des HAP à haut poids moléculaire (BgP, IP et COR) et particulièrement lors des combustions de bois durs où ils sont quasiment totalement absents (Oros et Simoneit, 2001b ; Schauer et al, 2001). Les HAP à haut poids moléculaire semblent plus abondants lors des combustions de bois tendres (Oros et Simoneit, 2001a ; Schauer et al, 2001). Ils ont également été mis en évidence, particulièrement le COR, dans les combustions d'arbustes (Freeman et Catell, 1990) et dans les feux de savanes (Masplet et al, 1995). Enfin, il semble que, plus les conditions de combustions sont vigoureuses (de type *flaming*), plus les abondances relatives de ces HAP sont importantes, en accord avec les processus de formation par pyrosynthèse nécessitant beaucoup d'énergie (Jenkins et al, 1996 ; Standley et Simoneit, 1987).

Distinguer les profils issus des émissions diesel et des combustions de bois est donc relativement délicat. Il sera alors nécessaire de s'appuyer sur les indicateurs spécifiques de chacune de ces sources et de s'attacher à étudier, non pas la valeur absolue d'une contribution relative, à un temps t , mais son évolution et les corrélations éventuelles avec d'autres composés, pour obtenir une image plus précise des sources de l'aérosol.

III.3.3.3.2 Rapports caractéristiques

Les rapports caractéristiques sont utilisés préférentiellement dans l'étude des sources de l'aérosol. D'autres rapports renseignent sur le temps de résidence de la masse d'air polluée dans l'atmosphère et seront développés au paragraphe consacré à la réactivité des HAP. Les rapports potentiellement indicateurs de sources trouvés dans la littérature sont excessivement nombreux. On en dénombre plus d'une quinzaine incluant seulement 11 HAP. Ils n'impliquent en règle générale que deux HAP et sont, soit de type HAP_i/HAP_j , soit de type $HAP_i/(HAP_i+HAP_j)$. Le tableau I.8 regroupe les valeurs de 6 rapports, utilisés notamment par Li et Kamens (1993), Müller et al (1998) et Carrichia et al (1999), pour les sources véhiculaires et les combustions de bois à usage domestique.

Etant donné la grande variabilité des facteurs d'émissions globaux et des empreintes discutée dans les deux précédents paragraphes, il est très logique d'observer les mêmes inconstances dans les valeurs de ces différents rapports. L'information qu'ils sont susceptibles d'apporter à l'interprétation des résultats, obtenus en site récepteur, nécessite beaucoup de précautions et peut, en fonction des données sources prises comme référence, présenter un caractère très aléatoire.

Emissions véhiculaires									
	Essence			Diesel			Tunnel		
Référence	1	2	3	1	3	4	5	6	7
BgP/COR	1,5	-	0,6	2,5	4,3	-	-	4,1	3,2
BgP/IP	3,5	-	0,8	1,1	0,6	-	2,1	3,3	2,4
BkF/IP	0,4	-	-	0,5	0,4	-	0,3	0,5	1,1
CHR/BeP	2,5	1,4	0,2	1,6	1,3	3,8	-	1,1	2,3
BaA/BaP	0,5	4,6	0,2	1	0,8	2,8	0,4	1,1	1
BbF/COR	0,3	-	2,3	2,9	5,5	-	-	0,6	3,5

Combustions de bois à usage domestique						
	Pin		Chêne		Eucalyptus	Nature non précisée
Référence	8	9	8	9	8	1
BgP/COR	-	-	-	-	-	2,0
BgP/IP	0,8	3,7	-	2,8	1,0	0,8
BkF/IP	1,3	5,9	-	5,5	1,7	0,6
CHR/BeP	2,5	3,3	3,3	21,8	2,8	2,4
BaA/BaP	1,7	1,0	2,6	0,9	1,8	1,0
BbF/COR	-	-	-	-	-	2,9

Tableaux I-8 : Rapports entre HAP pour les sources véhiculaires et les combustions de bois

Références : 1 : Li et Kamens, 1993 ; 2 : Schauer et al, 2002a ; 3 : Khalili et al, 1995 ; 4 : Rogge et al, 1993a ; 5 : Miguel et Pereira, 1989 ; 6 : Fraser et al, 1998 ; 7 : Oda et al, 2001 ; 8 : Schauer et al, 2001 ; 9 : Rogge et al, 1998.

Notons cependant que les rapports BgP/COR et BbF/COR semblent bien différencier les émissions diesel des émissions essence. Ils sont, en effet, pour les différents résultats présentés dans le tableau I.8, systématiquement inférieurs dans le cas d'émissions essence.

III.3.3.4 Processus de dégradation et réactivité de HAP

Les réactions de dégradation des HAP se produisent avec différents composés de la phase gazeuse et principalement sous l'action de O₃, NO₂, N₂O₅ et de HNO₃. Selon Kamens et al (1990), en milieu urbain fortement pollué, les pertes en HAP par réactions sont de plus en plus faibles au fur et à mesure que l'on progresse dans la liste de composés ci-dessus.

	C (ppm)	T (°C)	Constante de vitesse		Temps de demi-vie (h)
			Ordre 2 ^a	Ordre 1 ^b	
O ₃	0,2	6	9.10 ⁻¹⁸	4,3.10 ⁻⁶	4,5
NO ₂	0,2	24	5.10 ⁻¹⁹	2,4.10 ⁻⁶	80
N ₂ O ₅	0,008	16	5.10 ⁻¹⁸	1,0.10 ⁻⁶	192
HNO ₃	0,025	24	3.10 ⁻¹⁹	1,8.10 ⁻⁷	1070
hν ^c		20		3,9.10 ⁻⁴	0,49

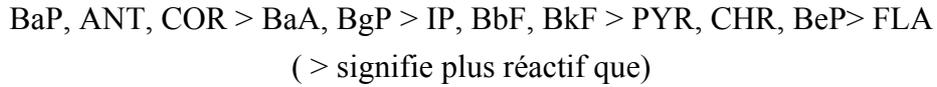
Tableau I-9 : Facteurs influençant la dégradation du BaP associé à l'aérosol de combustion de bois (d'après Kamens et al, 1990) ; a : en cm³.molecules⁻¹.s⁻¹ ; b : en s⁻¹. ; c : lumière solaire

Ainsi, les temps de demi-vie pour le BaP en phase particulaire sont estimés à 4,5 , 80, 192 et 1070 heures respectivement pour l'O₃, le NO₂, le N₂O₅ et le HNO₃ (Kamens et al, 1985, 1988, 1990) (Tableau I.9). Cependant, si l'action de ces différents composés n'est pas négligeable, la principale cause, ou tout du moins la plus rapide, de dégradation des HAP réside dans les réactions de photolyse. Ainsi, le temps de demi vie du BaP en phase particulaire a été estimé à 0,50 h (Kamens et al, 1990 ; Chen et al, 2001) (Tableau I.9). Ces différents temps de demi-vie informent sur les ordres de grandeur des cinétiques et des rendements des réactions mises en jeu. Ils apparaissent relativement courts, spécialement lors des réactions de photolyse, mais la présence des HAP en milieux polaires (Arctique et Antarctique) témoigne que ces composés sont suffisamment résistants aux différents processus de dégradation pour atteindre ces zones très éloignées des régions sources (Ciccioli et al, 1994 ; Hoyau, 1997 ; Hoyau et al, 1996 ; Jaffrezo et al, 1994 ; Masplet et al, 2000 ; Halsall et al, 1997).

Les réactivités dépendent beaucoup des paramètres ambiants tels que température et l'humidité relative, et de caractéristiques propres aux particules comme la nature du substrat organique (Mc Dow et al, 1995 ; Kamens et al, 1988). Il semble, en effet, que la dégradation des HAP particulaires soit reliée à la quantité d'eau adsorbée sur la particule, film liquide à l'intérieur duquel des oxydants tels que les radicaux OH peuvent se solubiliser (Mc Dow et al, 1995). Kamens et al (1988) suggèrent également que les processus de dégradation des HAP associés aux suies ne se produisent que dans les couches superficielles. Les composés présents plus au cœur de la particule seraient alors protégés.

Les produits de dégradation des HAP sont multiples, mais les dérivés comportent principalement des groupements carbonyles (-C=O), carboxyles (-COOH) et nitro (-NO₂) (Nikolaou et al, 1984). Les nitro-HAP, à l'image du 2-nitrofluoranthène et du 2-nitropyrene, ont été particulièrement étudiés en raison de leur fort pouvoir mutagène. Ces composés sont en effet soupçonnés de participer de façon substantielle (de l'ordre de 50%) à l'activité mutagénique des particules respirables (Finlayson-Pitts et Pitts Jr., 1997).

A partir de différentes études menées sur la réactivité des HAP, Hoyau (1997) a établi une échelle de réactivité :



Cette échelle demeure purement qualitative mais permet d'apprécier les différences de réactivités entre HAP. Certains HAP se dégradent beaucoup plus rapidement que d'autres, des rapports entre HAP très réactifs et peu réactifs permettent d'appréhender le vieillissement de l'aérosol et de sa fraction organique. Le plus couramment employé est le rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$ (Pio et al, 2001a-b ; Pistikopoulos et al, 1990b ; Aceves et Grimalt, 1993 ; Tsapakis et al, 2002). Le BeP et le BaP sont deux HAP non indicateurs spécifiques de source. Le BeP est un HAP très stable (Nielsen, 1984) alors que le BaP est l'un des plus réactifs en phase particulaire (Chen et al, 2001 ; Miguel, 1984 ; Nielsen, 1984 ; Nielsen, 1988, Kamens et al, 1990). Lors du transport atmosphérique et pendant un temps suffisant pour que les réactions atmosphériques puissent se produire, il y a modification du rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$. Ainsi le rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$ est d'autant plus grand que la masse d'air est âgée.

III.3.3.5 Concentrations atmosphériques

Les concentrations des HAP particulaires dans l'atmosphère sont très variables, couvrant 4 ordres de grandeur. Elles sont globalement comprises entre quelques dizaines de pg.m^{-3} (Jaffrezo et al, 1994 ; Hoyau, 1997) dans les régions les plus reculées comme l'Arctique à quelques centaines de ng.m^{-3} dans certaines grandes agglomérations comme Santiago (Chili ; 750 ng.m^{-3} ; Didyk et al, 2000). Les HAP et l'EC étant issus des mêmes sources, des remarques semblables peuvent être effectuées sur la répartition spatiale des concentrations (cf § II.3). Néanmoins, du fait de la réactivité des HAP, leurs concentrations déclinent plus rapidement que celles d'EC, au fur et à mesure que l'on s'éloigne des sources.

Dans le tableau I.10, sont présentées les concentrations totales en HAP particulaires dans différents environnements européens. En milieu urbain, la gamme de concentration est très large, comprise entre 0,5 et 300 ng.m^{-3} . Néanmoins, les valeurs les plus élevées sont rapportées par les études les plus anciennes (Pistikopoulos et al, 1990a, et Aceves et Grimalt, 1993) faisant référence à des prélèvements effectués dans la seconde moitié des années 80. Elles ne sont, peut-être, plus tout à fait représentatives des atmosphères actuelles, compte tenu notamment des avancées technologiques réalisées sur la limitation des émissions automobiles, et particulièrement le pot d'échappement catalytique. Ainsi, les valeurs maximales ne dépassent que très rarement la valeur de 100 ng.m^{-3} dans les métropoles européennes. On remarque également une grande variabilité saisonnière, marquée par des concentrations hivernales plus importantes. Ce phénomène s'explique principalement par trois processus.

Tout d'abord, l'augmentation des émissions avec l'apparition du chauffage domestique comme nouvelle source en hiver. Ensuite, les processus de dégradation des HAP sont moins importants l'hiver que l'été, et enfin, l'hiver est caractérisé par une plus grande stabilité de la colonne atmosphérique limitant les systèmes dispersifs.

Site	période	Σ HAP (ng.m⁻³)	Ref
Fond urbain			
Lyon	Février 1999	10 - 60	Besombes et al, 2001
Grenoble	Juin 1996	0,5 - 2	Suarez, 1998
	Janvier 1997	2 - 4	
Paris	Avril 1998	10-45	Leoz-Garziandia, 1998
Paris	Janvier 1985	70 - 200	Pistikopoulos et al, 1990a
Londres, Angleterre	1995-1996	4 - 7	Kendall et al, 2001
Heraklion (Crète-Grèce)	Avril-Août 1991	20-59	Gogou et al, 1996
Naples	Fev-Mars 1997	5 - 130	Carrichia et al, 1999
	Juin-Juil. 1997	3 - 40	
Barcelone	1989	10-300^a	Aceves et Grimalt, 1993
Ruraux/continentaux			
Finokalia (Crète-Grèce)	Nov 1993- Mai 1994	0,2 - 2	Gogou et al, 1996
Sevettijärvi (Finlande, Extr. Nord)	Juillet-Août 1998	0,2 - 1,5	LCME (données non publiées)
Dupail (France, prox. Aix en Prov.)	Juin-Juillet 2001	0,3 - 3	LCME (données non publiées)
Sommets montagneux			
Ovre (Norvège, 728 m asl)	Mars-Juil. 1998	0,4 - 1,2^b	Fernandez et al, 2002
Gossenkölle (Autriche, 2413 m asl)	1996-1997	0,2 - 0,7^b	Fernandez et al, 2002
Redo (Espagne, 2240 m asl)	1996-1997	0,1 - 0,2^b	Fernandez et al, 2002

Tableau I.10 : Concentrations totales en HAP (Σ) en Europe, calculées sur la base des 11 principaux HAP en phase particulaire : FLA, PYR, BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, BgP, IP, COR.

a: Σ + PHE et ANT ; b : concentrations totales en HAP particulaire (pas de précision sur les HAP pris en compte)

En s'éloignant des sources de combustions, les concentrations en HAP déclinent rapidement. En milieu rural, les concentrations relevées dans la littérature sont comprises entre 0,2 et 3 ng.m⁻³. Enfin, dans les atmosphères d'altitude, caractérisant le niveau de fond en HAP, les concentrations n'excèdent pas 1 ng.m⁻³ et sont typiquement de l'ordre de 0,2 ng.m⁻³.

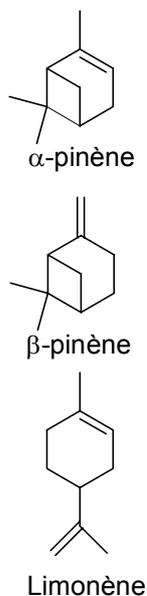
III.4 Processus de formation de l'Aérosol Organique Secondaire (AOS)

« La formation de l'aérosol organique secondaire (AOS) dans l'atmosphère consiste en un transfert de masse vers la phase particulaire des produits d'oxydation, à faible tension de vapeur, des composés organiques volatils (COV) » (Seinfeld et Pandis, 1998).

Derrière l'apparente simplicité de cette définition, se dissimulent des processus éminemment complexes qui demeurent encore mal compris malgré les nombreuses études dont ils ont fait l'objet au cours de ces dix dernières années. L'étude de ces processus suscite actuellement un très grand intérêt au sein de la communauté scientifique. Il se focalise principalement sur les mécanismes de formations des aérosols organiques secondaires à partir de deux catégories de précurseurs organiques gazeux :

- les COV biogéniques, particulièrement les monoterpènes (Pandis et al, 1991 ; Hatakeyama et al, 1991 ; Christoffersen et al, 1998 ; Griffin et al, 1999a-b ; Aschmann et al, 1998 ; Hoffmann et al, 1997 ; Yu et al, 1999a-b ; Kamens et Jaoui, 2001 ; Pankow et al, 2001 ; Kavouras et al, 1998-1999a-b ; Hakola et al ; 1994 ; Hallquist et al, 1999 ; Calogirou et al, 1999b ; Jang et Kamens, 1999 ; Jenkin et al, 2000 ; Seinfeld et al, 2001) ;
- les COV anthropiques, particulièrement les composés de type alkylbenzène –toluène, éthylbenzène, xylènes et 1,2,4-triméthylbenzène- (Forstner et al, 1997 ; Hurley et al, 2001 ; Jang et Kamens, 2001 ; Yu et al, 1997 ; Yu et Jeffries, 1997 ; Odum et al, 1997a-b ; Clifford et al, 2002).

Les COV d'origine biogénique regroupent essentiellement l'isoprène (C_5H_8), les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) et les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$), bien que des espèces oxygénées et soufrées aient également été mises en évidence. Les émissions globales des COV biogéniques sont estimées entre 491 et 1150 $Tg(C).an^{-1}$ et sont largement supérieures au 98 $Tg(C).an^{-1}$ estimés pour les COV issus de sources anthropiques (Guenther et al, 1995 ; Müller, 1992). Pandis et al (1991) ont montré que l'isoprène, du fait de son faible poids moléculaire et de la grande volatilité de ses produits d'oxydation, ne participait pas à la formation d'AOS dans les conditions atmosphériques classiquement rencontrées. Les recherches se sont alors orientées sur les monoterpènes dont les principaux sont l' α -pinène, le β -pinène et le limonène (figure I.13) représentant respectivement 35, 23 et 23 % des émissions globales des monoterpènes (Guenther et al, 1995). Leur participation à la formation d'AOS dans des conditions atmosphériques réelles est désormais clairement établie (Kavouras et al, 1998, 1999a-b ; Yu et al, 1999b ; Pio et al, 2001a) mais leur influence quantitative est encore mal appréhendée. En effet, les différentes estimations de la quantité d'AOS formée à partir de précurseurs



Figures I.13 : Structures des monoterpènes les plus émis dans l'atmosphère selon Guenther et al, 1995

biogéniques et émises globalement dans l'atmosphère sont très variables (Tableau I.1). Andreae et Crutzen (1997) l'estiment entre 30 et 270 Tg.an⁻¹ tandis que Lioussé et al (1996) et Griffin et al (1999a) l'évaluent respectivement à 8 Tg.an⁻¹ et 18,5 Tg.an⁻¹. Si ces différents auteurs s'accordent sur les quantités des COV biogéniques injectées annuellement dans l'atmosphère, leurs estimations divergent essentiellement sur le taux moyen de formation d'AOS. Lioussé et al (1996) considèrent que 5% de la masse des COV émis sera convertie en aérosols secondaires tandis que Andreae et Crutzen (1997) estiment un taux moyen compris entre 5 et 40%. Griffin et al (1999a) effectuent, quant à eux, leurs calculs en différenciant les COV et en appliquant un taux différent pour chacun d'eux.

Bien que moins fortement émis à l'échelle globale, les composés aromatiques représentent environ 45 % des hydrocarbures volatils des atmosphères urbaines et sont constitués à 60-70% par le benzène, le toluène, les xylènes (o,m,p), l'éthylbenzène et le 1,2,4-triméthylbenzène (d'après Jang et Kamens, 2001). Ils sont émis très majoritairement par les véhicules (diesel et essence). Leur étude en tant que précurseur d'aérosols secondaires revêt donc une importance fondamentale pour une compréhension plus fine des mécanismes de pollution dans les grandes agglomérations (production d'ozone, *smog* photochimique..) et donc, à terme, à l'instauration de politiques efficaces limitant ces phénomènes et leurs effets, principalement d'ordre sanitaire. Même si, à l'heure actuelle, il est encore délicat de quantifier directement l'importance réelle du rôle joué par ces composés dans la formation de particules secondaires, leur influence potentielle paraît importante (Odum et al, 1996 ;1997a-b). Des calculs basés sur les équations de bilan de matière, ont permis d'évaluer que 20 à 30% de la masse en OC était potentiellement d'origine secondaire dans les grandes métropoles (Los Angeles), cette contribution pouvant atteindre 50 à 70 % lors d'épisodes de *smog* photochimique intense (Schauer et al, 1996 ; Schauer et al, 2002b).

La formation et la composition de l'aérosol organique secondaire vont donc dépendre, à la fois de la réactivité et des mécanismes d'oxydation des COV parents, mais également de la capacité de transfert, des produits d'oxydation formés, de la phase gazeuse vers la phase particulaire (nucléation et/ou adsorption sur des particules préexistantes).

III.4.1 Réactivité et mécanismes d'oxydation des COV

L'oxydation des COV en phase gazeuse est initiée, principalement, par le radical hydroxyle (OH \cdot), l'ozone (O₃) et le radical nitrate (NO₃ \cdot). Ces différents mécanismes sont, là encore, complexes et des incertitudes significatives demeurent sur les processus réactionnels des COV

biogéniques et anthropiques dans l'atmosphère. Dans cette partie, il s'agira simplement d'aborder cette complexité, les mécanismes d'oxydation des COV ayant fait l'objet de nombreux ouvrages et articles de synthèse dont notamment ceux de Jenkin et Clemitshaw (2000), Calogirou et al (1999b) et Seinfeld et Pandis (1998).

	Temps de vie estimé par rapport aux réactions avec :		
	OH^(a)	O₃^(b)	NO₃^(c)
Benzène	12 jours	-	-
Toluène	2,4 jours	-	1,9 ans
m-Xylène	7,4 h	-	200 jours
α -pinène	3,4 h	4,6 h	2,0 h
β -pinène	2,3 h	1,1 jours	4,9 h
Limonène	1,1h	1,9 h	1,1 h

Tableau I-11: Estimations des temps de vie troposphériques de quelques composés organiques volatils (d'après Seinfeld et Pandis, 1998)

(a) : calculé avec une concentration moyenne sur 12h d'OH de $1,5 \cdot 10^6$ molécules.cm⁻³ (0,06 pptv)

(b) : calculé avec une concentration moyenne sur 24h d'O₃ de $7 \cdot 10^{11}$ molécules.cm⁻³ (30 ppbv)

(c) : calculé avec une concentration moyenne sur 12 h de NO₃ de $2,4 \cdot 10^7$ molécules.cm⁻³ (1 pptv)

Le tableau I.11 présente les temps de vie de quelques composés aromatiques et des principaux monoterpènes, calculés à partir d'estimations des concentrations des oxydants atmosphériques. Les monoterpènes y apparaissent comme beaucoup plus réactifs que les composés aromatiques. Cette différence de réactivité est essentiellement liée à la structure insaturée, non aromatique, des monoterpènes (figure I.13). La double liaison C=C est, en effet, la cible privilégiée des différents oxydants. Avec l'O₃, elle donnera naissance à un ozonide très instable qui se décomposera en un biradical de haute énergie (intermédiaire de Criegee) et en carbonyle. Dans le cas de l'ozonolyse du β -pinène (figure I.14), une des voies de décomposition de l'ozonide aboutit à la nopinone, composé mis en évidence dans l'atmosphère (Kavouras et al, 1998,1999a-b ; Yu et al, 1999b ; Pio et al, 2001a, notre étude, 2003). La seconde voie de décomposition de l'ozonyde, forme un biradical en C₉ qui, par une suite de réactions, donne naissance à de nombreux composés (figure I.14). Les molécules issues de cette seconde voie de décomposition et présentées sur la figure I.14 ont été identifiées par Yu et al (1999a) lors d'une étude menée en chambre de simulation. Des processus similaires sont observés pour les différents terpènes.

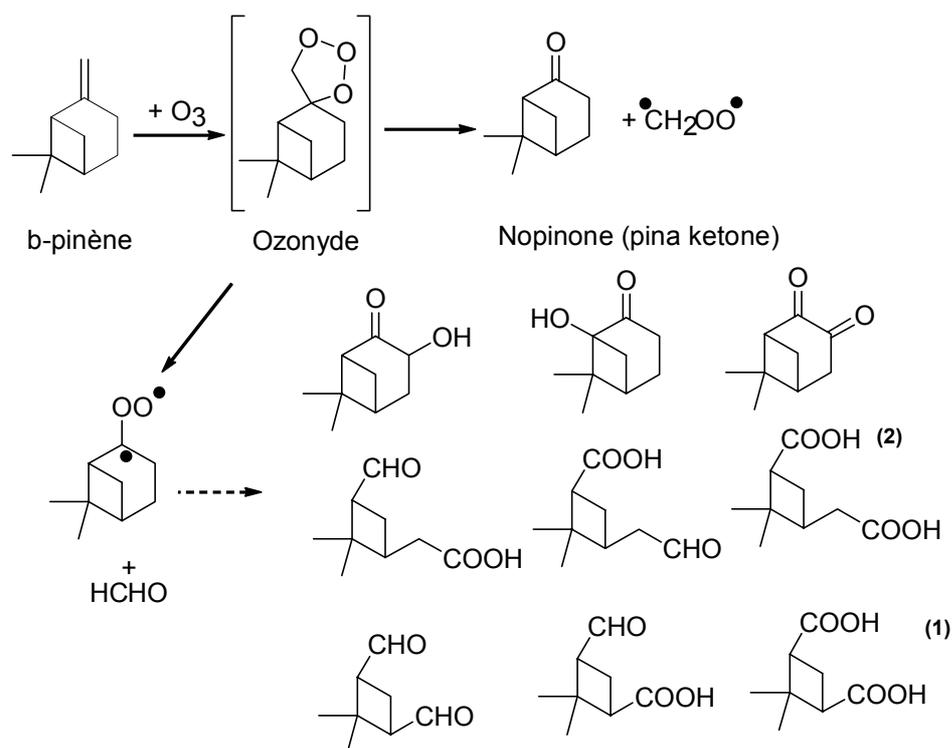


Figure I-14 : Produits d'ozonolyse du β -pinène sans présence de NO_x (Yu et al, 1999a)

[(1) : Acide Norpinique ; (2) : Acide pinique]

L'action des radicaux OH^\bullet sur une liaison $C=C$ se traduit préférentiellement par un mécanisme d'addition formant un radical de type β -hydroxyalkyle qui réagit rapidement avec l'oxygène pour former un radical β -hydroxyalkylperoxyde. En présence de NO , il formera un radical de type β -hydroxyalkoxy qui, soit sera décomposé, soit subira des processus d'isomérisation (Figure I.15) (Aschmann et al, 1998 ; Calogirou et al, 1999b). Des réactions avec O_2 sont également possibles (Calogirou et al, 1999b). Sur les composés aromatiques, la première étape de la réaction avec le radical OH^\bullet est également préférentiellement une addition sur le cycle. Dans le cas du toluène, dont un mécanisme est présenté en annexe I.4, l'abstraction d'un atome d'hydrogène du groupement méthyle, aboutissant notamment à la formation de benzaldéhyde, n'est effective que dans environ 10% des cas (Jang et Kamens, 2001). L'addition du radical OH^\bullet sur le cycle aromatique peut, de plus, se réaliser sur différents atomes de carbone, multipliant ainsi les combinaisons possibles. Notons, également, que le mécanisme réactionnel présenté, à titre d'exemple, en annexe I.4, n'explique que la formation des composés aromatiques oxygénés et nitrés. D'autres mécanismes, faisant intervenir des ruptures de cycle, explicitent la présence de composés tels que des diènes linéaires polyfonctionnels à 5, 6 et 7 carbones, ou des furandiones (Jang et Kamens, 2001).

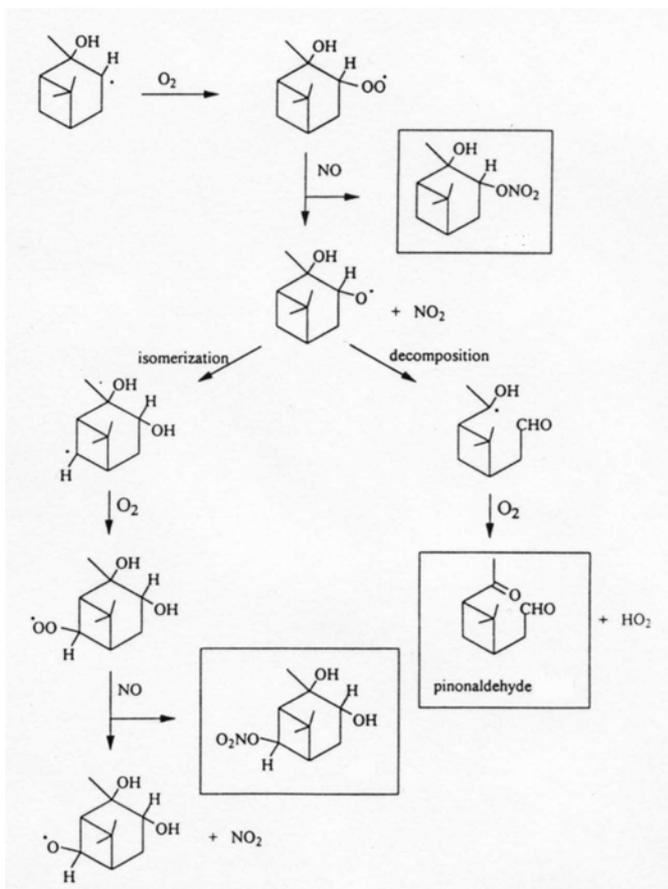


Figure 1.15 : Schéma réactionnel, en présence de NO, du radical β -hydroxyalkyle formé après addition de OH sur le carbone 2 de l' α -pinène (d'après Aschmann et al, 1998)

Enfin, le radical NO_3 , formé par réaction de l'ozone avec NO_2 , est l'oxydant prépondérant la nuit. A l'image de l'action du radical OH, deux types d'étapes initiales peuvent être envisagées : une addition, ou le départ d'un atome d'hydrogène. Dans le cas des terpènes, la première hypothèse semble la plus probable (Calogirou et al, 1999b) mais dépend du composé considéré (Hallquist et al, 1999). Les mécanismes sont alors similaires à ceux rencontrés avec le radical OH.

En résumé, les processus d'oxydation des COV en phase gazeuse forment une grande variété de produits d'oxydation de première génération. Ces composés ont, soit le même nombre d'atome de carbone que leur COV parent, soit un nombre légèrement inférieur si des processus de fragmentation se sont

produits. Ceux possédant le même squelette carboné sont systématiquement moins volatils que leur composé parent, car de poids moléculaire plus important et comportant un ou plusieurs groupements fonctionnels polaires. Les groupements fonctionnels clefs, tendant à abaisser la volatilité des produits de dégradation, sont des groupements carboxyles, carbonyles, hydroxyles et nitrozo ($-\text{ONO}_2$). Les produits d'oxydation ainsi formés, vont potentiellement se transférer vers la phase particulaire. Ce processus est, par ailleurs, concurrencé par l'oxydation des produits de la première génération, formant de nouveaux composés polyfonctionnels.

III.4.2 Processus de transfert vers la phase particulaire

Deux mécanismes de transfert sont possibles : la nucléation et l'adsorption sur des particules préexistantes.

Les phénomènes de nucléation impliquent que les produits de dégradation soient très peu volatils et que leurs concentrations excèdent leur concentration de vapeur saturante dans les conditions atmosphériques. De tels phénomènes ont été mis en évidence par Kavouras et al (1999b) lors d'une étude menée dans une forêt d'eucalyptus (Portugal), et notamment par

Hurley et al (2001) et Clifford et al (2002) lors d'expériences menées sur l'oxydation de composés aromatiques, respectivement le toluène et le diméthylphénol. Les nouvelles particules, formées par nucléation, ont un diamètre initial typiquement de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres et grossiront par l'intermédiaire de différents processus (coagulation, adsorption de composés gazeux..) pour atteindre un diamètre de quelques centaines de nanomètres (Kavouras et al, 1998-1999b ; Hurley et al, 2001 ; Clifford et al, 2002).

Les phénomènes d'adsorption et d'équilibre gaz/particules en relation avec l'aérosol organique secondaire sont, d'un point de vue théorique, beaucoup mieux appréhendés, principalement grâce aux travaux menés par Pankow (1994), Odum (1996 ; 1997a-b), Hoffmann et al (1997) ; Griffin et al (1999b) ; Kamens et Jaoui (2001), Pankow et al (2001) et Seinfeld et al (2001).

Les processus de transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire sont habituellement quantifiés par l'intermédiaire du taux de transfert Y .

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta HC}$$

où ΔM_0 caractérise l'augmentation de la concentration de la phase particulaire ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pour une quantité ΔHC de composés organiques volatils ayant réagi. Y peut être défini pour un produit de dégradation (Y_i) ou représenter l'ensemble des produits d'oxydation (ΣY_i). Ces taux de transfert sont déterminés expérimentalement à partir d'études menées en chambre de simulation. Ils présentent une très grande variabilité selon les études et dépendent très fortement des conditions expérimentales utilisées (température, humidité relative, concentrations initiales des précurseurs gazeux et des oxydants, présence ou non de particules et de NO_x). Sheehan et Bowman (2001) estiment qu'une baisse de 10°C de la température augmente le taux de formation des AOS de 20 à 150%, dépendant de l'enthalpie de vaporisation des composés. De même, pour le système α -pinene/ O_3 , Kamens et Jaoui (2001) ont calculé qu'une variation de température de 10°C engendrait une modification de Y d'un facteur 1,5-2. L'influence de la quantité de vapeur d'eau semble moins prépondérante (Kamens et Jaoui, 2001), mais dépend de l'hydrophobicité des composés. Plus le composé est hydrophile, plus une augmentation de l'humidité relative favorisera sa condensation sur la phase particulaire (Seinfeld et al, 2001). Hoffmann et al (1997), Griffin et al (1999b), Odum et al (1996 ; 1997a-b), Yu et al (1999a) ont, de plus, montré que plus le ΔM_0 est grand, c'est-à-dire plus la phase particulaire est riche en composé organique, plus les processus d'adsorption sont importants, suggérant un mécanisme rétroactif positif (Figure I.16). Enfin récemment, Jang et al (2002) ont mis en évidence l'influence de l'acidité de la particule sur le taux de transfert des carbonyles. Leurs résultats suggèrent fortement que les acides inorganiques, comme H_2SO_4 , catalysent des réactions hétérogènes avec les carbonyles augmentant de façon très significative la production d'AOS. Ce résultat est très important et montre que la formation d'AOS dépend, non seulement des constituants organiques et des paramètres physiques ambiants mais, également, de la composition de la fraction inorganique des particules.

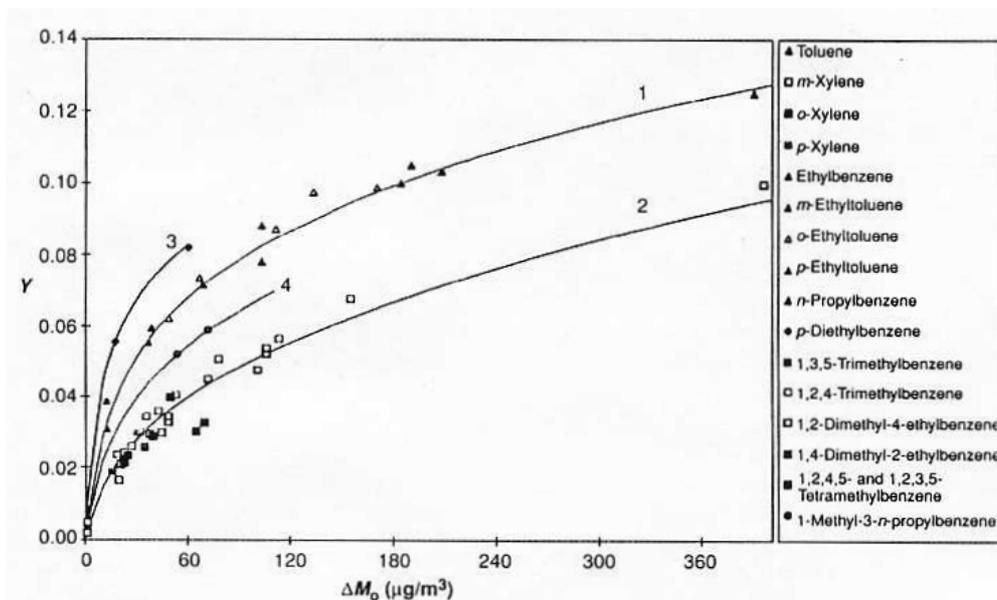


Figure I.16 : Taux de transfert Y en fonction de ΔM_0 pour une série d'expérimentations menées sur les processus de photooxydation des hydrocarbures aromatiques volatils (D'après Odum et al, 1997b)

III.4.3 Principaux résultats

Compte tenu des nombreux paramètres influençant très fortement la production d'aérosols organiques secondaires, il demeure très délicat de quantifier précisément la fraction des COV qui, après oxydation, sera, effectivement, transférée en phase particulaire. Néanmoins, en ne considérant que les expériences s'approchant des conditions atmosphériques réelles, des ordres de grandeur peuvent être donnés.

Lors des simulations des processus photochimiques (flux radiatif réel, NO_x , particules et propène comme initiateur chimique), Hoffmann et al (1997) rapportent des taux de transfert compris entre 5 et 25% pour les monoterpènes bicycliques mono insaturés (α -pinène, β -pinène, Δ^3 -carène) et de l'ordre de 40% pour les monoterpènes monocycliques présentant deux insaturations (limonène). Griffin et al (1999b) estiment des taux sensiblement inférieurs compris entre 2 et 15% pour les monoterpènes bicycliques mono insaturés et compris entre 2 et 23% pour les monocycliques polyinsaturés (9-35% pour le limonène). Ces deux auteurs ont, par ailleurs, mis en évidence que la formation d'AOS, dans des conditions nocturnes (NO_3^- , O_3), était significativement plus importante pour la plupart des terpènes étudiés (30-90% pour le β -pinène –Griffin et al, 1999b-). Enfin, il semble qu'un intérêt particulier doive être porté sur les sesquiterpènes. Hoffmann et al (1997) rapportent, en effet, un taux de conversion proche de 100% pour le trans-caryophyllène, seul sesquiterpène étudié. Conformément aux différences de réactivités avec les terpènes (tableau I.4), les aromatiques sont caractérisés par des pourcentages de formation d'AOS moins importants. Odum et al (1997b) estiment que moins de 5% de la masse des principaux composés aromatiques (toluène, m-xylène, m-éthyltoluène et 1,2,4-triméthylbenzène) sera transférée sur la phase particulaire (simulation photochimique, valeur pour $\Delta M_0=28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Pour un système,

Toluène/NO_x/1-propène, Jang et Kamens (2001) rapportent des taux de conversions compris entre 2 et 10% pour des concentrations totales en particules variant entre 420 et 1850 µg.m⁻³, valeurs assez peu représentatives des concentrations habituellement observées.

En terme de composition, les composés majeurs, issus de l'oxydation des terpènes, identifiés en chambre de simulation mais également en atmosphère réelle, sont les acides piniques (figure I.14 structure 2), norpiniques (figure I.14 structure 1) et pinoniques ainsi que le pinonaldéhyde (Figure I.15) et la nopinone (figure I.14) (Yu et al, 1999a-b ; Kavouras et al, 1998-1999a-b ; Jang et Kamens, 1999 ; Pio et al, 2001a-b). Kavouras et al (1999a-b) suggèrent, de plus, un rôle potentiellement important de ces acides, produits de dégradation de l'α- et du β-pinène, dans la formation de nouvelles particules. Les études de spéciation de l'AOS, généré par photooxydation des aromatiques alkylés, ont montré l'abondance de composés aromatiques carbonylés (benzaldéhyde, benzoquinone...), de 1,6-dicarbonyles poly-insaturés (2-méthyl-hexa-2,4-diènedial ...) (Yu et al, 1997) et des composés tels que le 2,5-furandione, le 3-méthylfuran-2,5-dione et le 3-éthylfuran-2,5-dione (Forstner et al, 1997).

IV Enjeux de l'étude de l'aérosol organique

Si les impacts des aérosols sont considérés comme potentiellement très importants, leur influence réelle demeure souvent encore spéculative. Les différents impacts peuvent, schématiquement, se diviser en deux catégories : ceux intervenant au plan local et ne concernant que la pollution atmosphérique et ceux dont les conséquences sont d'ordre planétaire comme le changement climatique. Néanmoins, décrire exhaustivement les différents processus de causalité entre les particules atmosphériques, particulièrement leur fraction carbonée, et leurs effets, sort du propos de cette étude, d'autant qu'ils ne sont encore que mal compris. Nous présenterons seulement les différents enjeux de l'étude de la matière organique particulaire.

IV.1 Les enjeux au plan local

L'une des premières mises en évidence de relation directe entre santé publique et taux d'exposition aux particules a été effectuée par Dockery et al (1993) lors des travaux menés dans 6 villes américaines. Des niveaux élevés de particules y ont été associés à un affaiblissement des fonctions respiratoires (souffle court, asthme) ainsi qu'à des maladies chroniques du système pulmonaire pouvant aller jusqu'à des cancers des poumons et des maladies cardio-vasculaires. Elle a, depuis, été confirmée et affinée par de nombreuses études épidémiologiques mettant en relation maladies respiratoires et concentrations totales des

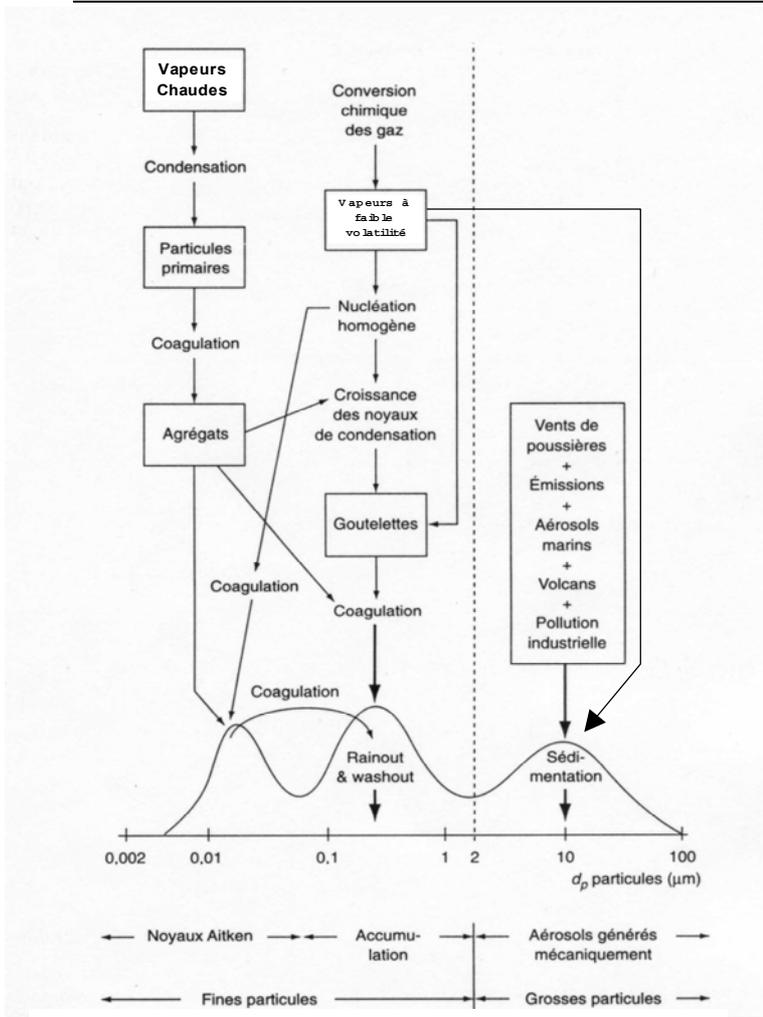


Figure I.17: Schématisation des sources et des modes de formation des aérosols atmosphériques selon leur taille (Adapté d'après Renoux et Bouland, 1998)

particules (Abbey et al, 1999), émissions particulaires diesel (Salvi et al, 1999) ou le nombre de particules appartenant au mode fin de l'aérosol (Peters et al, 1997). Schématiquement, plus les particules sont fines, plus elles pénètrent profondément le système respiratoire (Berico et al, 1997). Ainsi, les particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$, franchissent les voies de respiration haute (nez et pharynx) et peuvent atteindre les bronchioles et alvéoles pulmonaires. Celles supérieures à $2,5 \mu\text{m}$ sont, quant à elles, efficacement piégées en amont des poumons et éliminées par déglutition. Les fines particules ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$) jouent donc un rôle prépondérant dans la problématique de santé publique. Emises directement dans l'atmosphère, essentiellement lors des combustions de matières organiques, ou formées *in situ* par des processus de conversion gaz/particules (Figure

I.17), ces fines particules contiennent une beaucoup plus grande proportion de matières organiques que celles appartenant au mode grossier (Harrison et Jones, 1995). Une étude quantitative fine de leur composition est donc primordiale pour une meilleure appréhension de leur effets sur la santé. Si les effets toxiques de certaines classes de composés organiques particulaires, comme les HAP, les nitro-HAP, les PCB (polychlorobiphényles) ou les dioxines (Finlayson-Pitts et Pitts Jr., 1997 ; Jacobson et al, 2000 ; Harrison et Jones, 1995), sont désormais reconnus, ceux des composés constitutifs de l'AOS sont encore ignorés. Leurs impacts sur la santé peuvent, toutefois, être considérés comme potentiellement très sérieux compte-tenu, d'une part, de leur réactivité et de leur aromaticité, dans le cas de certains produits de dégradations des BTEX, et, d'autre part, de leur importante contribution à l'aérosol organique (jusqu'à 70 % en masse lors d'épisodes de *smog* photochimiques intenses – Schauer et al, 2002b-). Ces très fortes contributions à la masse des composés organiques particulaires suggèrent la création de nombreuses particules submicroniques qui, indépendamment de leur composition engendrent des dommages aigus des poumons (Finlayson-Pitts et Pitts Jr., 1997). Enfin, comme décrit au paragraphe III.4, la formation des

composés organiques secondaires est étroitement liée à celle de l’ozone, polluant historiquement le plus surveillé pour ses effets sur la santé. Particules et ozone ont, néanmoins, traditionnellement été traités comme deux problèmes distincts et ce n’est qu’au cours de ces 10 dernières années que les réactions hétérogènes ont été prises en compte dans les modèles de formation d’ozone (Meng et al, 1997). Il demeure, toutefois, un niveau d’incertitude très élevé sur l’importance de l’implication des aérosols secondaires et primaires dans les mécanismes de formation/destruction de l’ozone. L’étude de ces interactions entre particules et ozone revêt un caractère fondamental pour une meilleure compréhension des pollutions urbaines et constitue, certainement, un des challenges majeurs de ce début de siècle.

Egalement, et bien que les phénomènes des pluies acides soient principalement liés aux acides sulfuriques et nitriques dans les milieux affectés par les émissions anthropiques, les composés organiques peuvent également participer à l’acidification des pluies, et particulièrement dans les zones reculées. En effet une grande variété d’acides organiques de C_1 à C_{34} et dominée par les acides acétique et formique ont été mis en évidence dans les précipitations (Jacobson et al, 2000). Egalement, les études de Kavouras et al (1999b) et de Cruz et Pandis (1997) - rapportant respectivement une contribution massive aux noyaux d’Aitken des acides pinique, norpinique et pinonique (voir § III.4) comprise entre 19 et 51% lors de prélèvements réalisés en forêt et une aptitude des aérosols organiques secondaires à se comporter en tant que CCN (*Cloud condensation nuclei*) équivalente à certaines espèces inorganiques ($NaCl$, $(NH_4)_2SO_4$) - suggèrent un rôle potentiel des acides organiques dans l’acidification des pluies au dessus des forêts.

IV.2 Les enjeux à l’échelle globale : le changement climatique

Le rôle des aérosols dans la problématique générale du changement climatique est désormais reconnu. Néanmoins, de grandes incertitudes quant à leurs impacts réels et la façon de modéliser leurs effets subsistent. Le niveau de compréhension des interactions climat/particules est encore très faible (figure I.18). Toutefois, les aérosols affectent de façon significative le bilan radiatif terrestre par deux effets.

D’abord, les particules diffusent et absorbent les radiations lumineuses (effets directs). Pour appréhender l’effet des phénomènes de diffusion, il faut distinguer les radiations solaires (flux incident à la surface terrestre) des radiations thermiques (ré émises par la surface terrestre). Les radiations solaires ont des longueurs d’onde inférieures à $4 \mu m$, tandis que celles des radiations thermiques sont globalement comprises entre 4 et $20 \mu m$. Etant donné que les aérosols sont principalement de taille inférieure à $4 \mu m$ et que les particules diffusent plus fortement les radiations dont la longueur d’onde est voisine de leur taille, les

phénomènes de diffusion par les aérosols atmosphériques ont lieu, préférentiellement, dans le spectre solaire. La diffusion du rayonnement solaire engendre une diminution du flux incident et induit un forçage climatique négatif (refroidissement). L'importance de ce forçage négatif est en relation directe avec le nombre de particules, principalement les fines. Notons également, que les particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$, diffusent les radiations thermiques. Les phénomènes d'absorption induisent, quant à eux, un réchauffement de l'air environnant et donc un forçage positif. Ils sont particulièrement marqués pour le carbone *black* mais dépendent de son degré de mélange avec les autres constituants (composés organiques fonctionnalisés, sulfates, eau...) (Penner et al, 2001). Dans le cas de mélanges internes, c'est-à-dire associé aux autres constituants sur une même particule et par opposition aux mélanges externes où les différents constituants sont considérés comme des entités distinctes, Jacobson (2001) a évalué un forçage radiatif du carbone *black* supérieur à celui du méthane, deuxième gaz à effet de serre après le dioxyde de carbone. L'absorbance des particules est donc intimement liée à leur composition, et donc à leurs sources et aux processus de transformations (dégradations chimiques, coagulation...) intervenant au cours de leur transport.

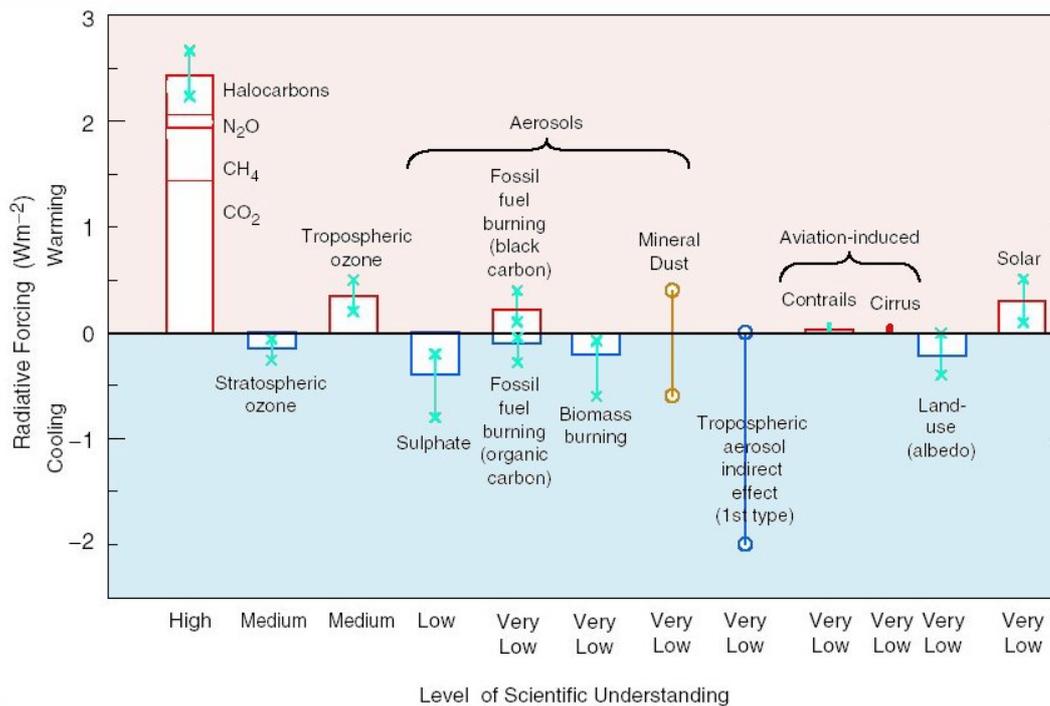


Figure 1.18 : Forçage radiatif global moyen ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$) du système climatique (adapté d'après « *Climate Change 2001 : Synthesis report* » Third assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) – www.ipcc.ch)

Le second type d'interaction des aérosols consiste en une modification de la microphysique et probablement de la durée de vie et de la quantité des nuages (effets indirects) (Penner et al, 2001). Cet effet indirect engendre une modification de l'albedo planétaire et donc du flux lumineux incident à la surface terrestre. L'impact de cet effet

indirect sur le bilan radiatif planétaire est considéré comme négatif (Figure I.18). Les différents processus gouvernant l'effet indirect des aérosols sont excessivement complexes et une discussion détaillée est proposée, notamment, par Penner et al (2001) et Schwartz et Slingo (1996). Notons cependant, qu'ils vont dépendre, en premier lieu, de la capacité des aérosols à se comporter comme des CCN. Cette capacité sera fonction, principalement, de la taille des particules mais également de leur composition en surface. Une meilleure connaissance de la composition de la matière organique particulaire apparaît, là encore, indispensable. Elle permettrait de mieux appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe des particules. Certaines études ont montré que les composés organiques inhibaient la formation de gouttelettes (Jacobson et al, 2000). Au contraire, Novakov et Penner (1993) ont mis en évidence que les aérosols organiques pouvaient contribuer significativement à la masse totale des CCN, ce phénomène apparaissant comme particulièrement vrai pour les aérosols organiques secondaires (Cruz et Pandis, 1997).

Notons, enfin, que l'impact des aérosols sur le bilan radiatif terrestre (effet direct et indirect) est globalement négatif et tend à s'opposer au forçage radiatif positif des gaz à effet de serre (figure I.18). Toutefois, même s'il était établi que l'effet de refroidissement par les aérosols était de même ampleur que l'effet de réchauffement des gaz à effet de serre, l'hétérogénéité spatiale des concentrations, des tailles, et des compositions des aérosols, associée à leur faible temps de résidence, empêcherait de considérer que leur impact pourrait compenser effectivement le réchauffement induit par les gaz.

Partie II

Problématique P.O.V.A. (POLLution des Vallées Alpines)

Chapitre I, Partie II

Problématique PO.V.A. (Pollution des Vallées Alpines)

I Vue d'ensemble de la problématique PO.V.A. (Pollution des Vallées Alpines)

L'évolution de la pollution de l'atmosphère est devenue une préoccupation grandissante de la population et des pouvoirs publics, tant au niveau global que régional. En réponse, la communauté scientifique nationale et internationale s'est mobilisée depuis de nombreuses années dans le but de mieux comprendre les mécanismes complexes associés à la chimie de l'atmosphère afin de permettre d'élaborer des politiques de contrôle. A l'échelon national, deux grands programmes intégrés ont été mis en œuvre: ESQUIF (Etude et Simulation de la QUALité de l'air en Ile de France) à l'échelle de l'agglomération parisienne, et ESCOMPTE (Expérience sur Site pour COntreindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions) dans la région de Marseille - Etang de Berre. A ce jour, aucun programme d'envergure nationale n'a été réalisé pour des régions montagneuses.

Les vallées alpines représentent, en effet, un cadre très particulier pour ce type d'étude, compte tenu de la concentration spatiale des émissions de précurseurs (en particulier celles dues au trafic routier) en vallées encaissées, et des conditions dynamiques et chimiques spécifiques (activité convective, brises de vallée et forçage orographique, rayonnement solaire intense lié à l'altitude, couverture neigeuse, etc...). A ces contraintes géographiques locales s'ajoutent des spécificités majeures pour la problématique générale de la qualité de l'air en Rhône Alpes:

- le 24 mars 1999, l'incendie du tunnel du Mont-Blanc a stoppé net le transit international dans la vallée de Chamonix, réduisant ainsi au minimum le nombre de camions dans ce couloir alpin. Assumant la majorité du report du trafic, le nombre de poids lourds dans la vallée de la Maurienne a, quant à lui, considérablement augmenté, alors même que l'autoroute permettant l'accès au tunnel du Fréjus n'est pas finalisée. La circulation dans cette vallée est, à l'heure actuelle, aussi importante que celle prévue dans 10 ans,
- alors que se pose la question de la liaison ferroviaire Lyon-Turin, il est indispensable d'estimer les conséquences de la réalisation d'un tel projet, ou de son abandon, au regard de l'évolution du trafic routier,
- l'image des vallées alpines repose en partie sur la relative pureté des hautes montagnes et sur la préservation du patrimoine, et une part importante de l'activité économique dépend du tourisme lié à cette image. Les objectifs de qualité de l'air sont donc subjectivement très éloignés des normes nationales ou européennes établies pour de grands centres

urbains.

L'ensemble de ces points place le programme P.O.V.A. au cœur d'une problématique à la fois sensible car très médiatisée et complexe. Plusieurs programmes de recherche ont, toutefois, été menés ou sont actuellement en cours sur la thématique de la pollution atmosphérique en vallées alpines : l'étude menée par Marcoux et al (1998), le projet TRANSALP, financé par l'Entente Région Rhône-Alpes, qui constitua, par ailleurs, l'amorce du programme P.O.V.A., et le programme Ecosystèmes, Transports, Pollutions (ETP) financé par l'ADEME/PRIMEQUAL/PREDIT. Néanmoins, ces études, souvent très ponctuelles, ne prenaient en compte qu'un nombre limité d'espèces chimiques, la plupart gazeuses. Le programme VOTALP (*Vertical Ozone Transports in the ALPs*), conduit entre 1996 et 1998, constitue, véritablement, le premier projet d'envergure réalisé en milieu alpin. Son principal objectif était de comprendre les phénomènes dynamiques et chimiques gouvernant les concentrations d'ozone, en se focalisant sur son transport vertical, dans une région montagneuse (Wotawa et Kromp-Kolb, 2000). Il comportait, toutefois, un volet aérosol relativement limité. Enfin, le projet Espace Mont-Blanc, financé par INTERREG, se consacrait à l'étude des sources, des mécanismes de dispersion et du rayonnement UV dans les vallées jouxtant le massif du Mont Blanc. Ainsi, des mesures de NO_x, d'ozone, de COV, de poussières (PM₁₀, PM_{2.5}), d'HAP, de métaux lourds et de radiation UV sur des stations au sol, ainsi que des mesures aéroportées d'ozone et de ses précurseurs gazeux ont été effectuées. Les résultats obtenus n'ont, à l'heure actuelle, pas fait l'objet de publications scientifiques.

II Les vallées alpines : spécificités de la dynamique atmosphérique et du transport routier

De part leur géomorphologie les vallées alpines, et plus généralement les vallées montagneuses, présentent des propriétés les différenciant radicalement des plaines. Ces spécificités s'expriment, notamment, au niveau de la dynamique atmosphérique et rendent la problématique du transport des biens et des personnes particulièrement aiguë.

II.1 Quelques éléments de dynamiques atmosphériques internes propres aux systèmes de vallée

Les processus de dynamique atmosphérique au sein des vallées montagneuses sont influencés par les processus à l'échelle synoptique, mais également par des processus internes aux vallées. Ces processus internes sont dits thermiques. Dans les cas de forçage synoptique faible, les phénomènes thermiques constituent les seuls mécanismes dispersifs. Ils revêtent donc une importance particulière dans l'étude de la pollution atmosphérique au sein d'une

vallée. Pour des discussions plus poussées sur les phénomènes dynamiques intervenant dans les vallées voir, notamment, Fujibe et al (1999) et Anquetin et al (1998-1999). Nous nous contenterons, dans cette partie, d'une présentation générale des différents mécanismes internes, d'après Thillet (1997).

II.1.1 Les brises de pente et de vallée

Les brises de pentes et de vallée sont deux phénomènes intimement liés, les brises de pentes constituant, souvent, l'amorce des brises de vallées.

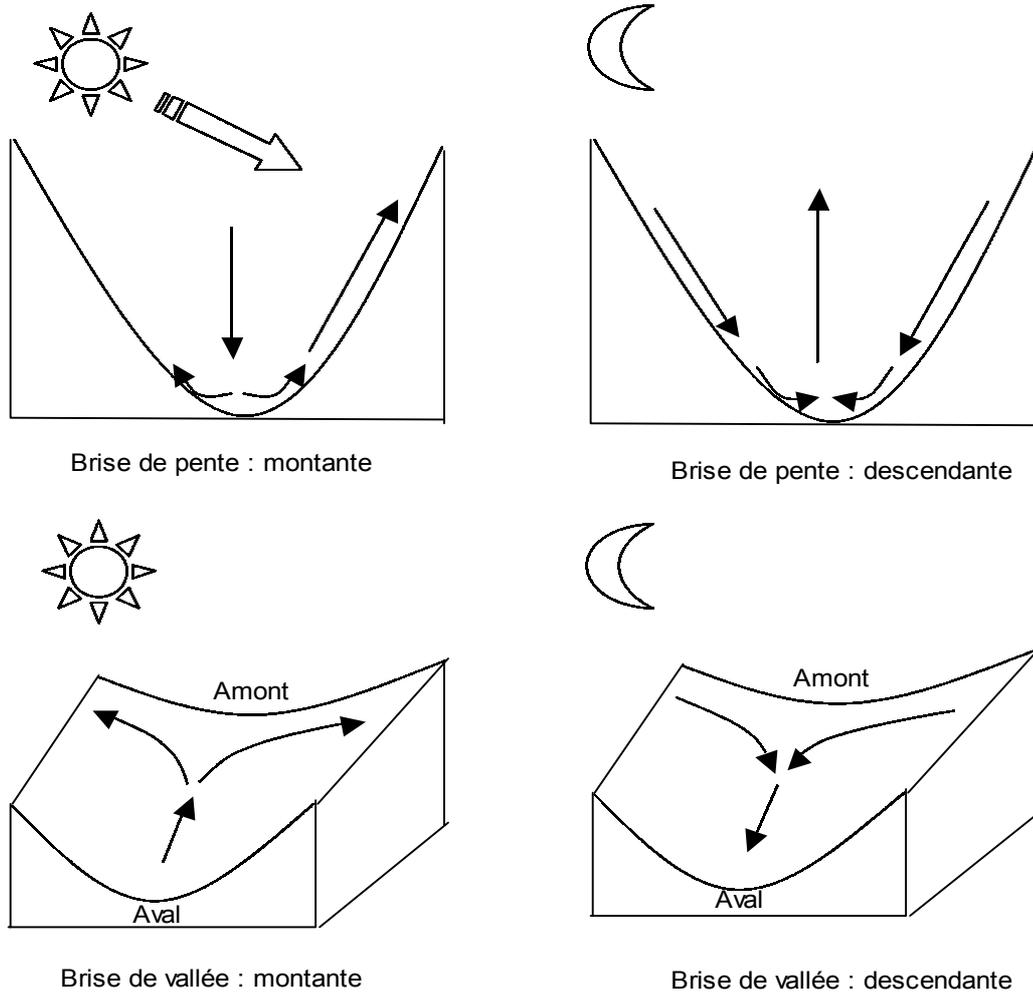


Figure 1.19. : Schématisation des brises de pentes et de vallées.

Brise diurne montante :

L'échauffement des pentes au soleil favorise la création d'ascendances car le sol augmente la température de l'air à son contact, le rendant ainsi plus léger que l'air ambiant au même niveau. Les ascendances provoquent un appel d'air, dans la mesure où l'air qui

s'échappe en altitude doit être renouvelé. Par convection, l'air de la vallée comble le déficit. Ainsi, depuis les plaines bordant les montagnes, s'organise un flux à travers les vallées, en direction des sommets : c'est la brise d'aval ou brise montante (figure I.20). Elle s'établit en milieu de matinée et s'éteint avec le coucher du soleil. En moyenne, la brise d'aval atteint 15 à 20 km.h⁻¹ en été au cours des belles journées et se fait surtout sentir dans les basses couches de l'atmosphère. C'est également un phénomène progressif dépendant de la rugosité du sol et de l'ensoleillement et susceptible de se renforcer jusqu'à ce que le soleil atteigne son zénith. Enfin, étant majoritairement gouvernée par les processus thermiques, la brise diurne est moins perceptible l'hiver.

Brise nocturne descendante :

A l'inverse, au cours des nuits dégagées, le sol rayonne sa chaleur vers l'espace, donc se refroidit. L'air à son contact voit également sa température baisser et devient plus lourd. Par simple effet gravitationnel il coule le long des pentes jusqu'au fond de vallée. L'air froid s'accumule sur une plus ou moins grande épaisseur de l'ordre de 100 à 200 m selon la configuration de la vallée. Il s'écoule, ensuite, facilement vers la plaine dans le cas d'une vallée en pente régulière et bien ouverte ; il a tendance à s'épaissir dans les dépressions étroites (Vallée de Chamonix). Ce courant froid s'appelle la brise d'amont ou brise descendante (figure I.20). Ce phénomène s'établit dès que le soleil cesse d'échauffer les pentes. Il est également progressif et dépend de la rugosité du sol et de la température des basses couches en vallée.

II.1.2 Phénomènes d'inversions thermiques



Figure I.20 : Conséquence d'un phénomène d'inversion thermique en montagne : la mer de nuage – se forme quand la masse d'air emprisonnée est suffisamment froide et humide- (Photo : EEA, 2001)

Dans la troposphère, d'une manière générale, la température de l'air décroît avec l'altitude au rythme d'approximativement 0,6 °C tous les 100 m (gradient adiabatique). Néanmoins, l'air étant un très mauvais conducteur thermique, et le sol se refroidissant (par rayonnement) plus rapidement que l'atmosphère, une fois le soleil couché, il peut se former, à proximité du sol, des couches d'air dont la température est plus basse que l'air situé immédiatement au-dessus, créant

ainsi une inversion thermique. Après le lever du soleil, le développement vertical de cette

couche située près du sol s'accroît sous l'effet de mouvements de convection. Elle peut, par la suite, être détruite par des mouvements convectifs intenses ou le vent synoptique. Ces mécanismes ne sont pas propres aux systèmes montagneux mais ils y apparaissent plus fréquemment et de façon plus marquée, particulièrement l'hiver et lors de nuits dégagées. En effet, dans les vallées encaissées, relativement protégées des vents synoptiques, le sol n'est irradié par le rayonnement solaire que tard dans la journée, voire pas du tout, spécialement l'hiver, limitant ainsi les mouvements convectifs et, donc, la possibilité de briser la couche d'inversion rapidement. En montagne, ce phénomène est accentué par les brises nocturnes descendantes amenant l'air froid des sommets vers la vallée. Dans le cas de vallées étroites et accidentées, l'air froid, plus lourd, s'accumule et forme une nappe très stable.

En résumé, par beau temps, en hiver comme en été, des couches stables se forment dans l'atmosphère et limitent, voire suppriment totalement, les mouvements verticaux. Une des conséquences est l'accumulation des polluants dans les zones habitées des fonds de vallée. La position et l'"étanchéité" de ces "couvercles" qui piègent la pollution dans la vallée évoluent au cours des heures de la journée sous l'effet des variations d'ensoleillement. Décrire la structure verticale de l'atmosphère et les échanges entre couches aux diverses altitudes est donc primordiale pour une meilleure compréhension des mécanismes dispersifs de la pollution.

II.2 Problématique du trafic routier dans les vallées alpines

II.2.1 Problématique générale

« *Alpes : l'asphyxie* », « *Alpes : les transports en question* » ou « *Mont-Blanc : la querelle des tunnels* » titraient respectivement Télérama (n°2620, du 1^{er} Avril 2000), Alpes Magazine dans un numéro spécial (n°8, 2000) entièrement consacré à cette problématique et Libération (1^{er} et 2 septembre 2001). Ces trois exemples, parmi de nombreux articles ayant émaillé la presse nationale depuis l'accident sous le tunnel du Mont Blanc, montrent à quel point le transport routier dans les Alpes, et particulièrement celui du fret par les poids lourds, est devenu une préoccupation majeure de la population et pas seulement celle directement concernée. Cette question, et plus généralement celle posée par les échanges commerciaux et leurs nuisances, est devenue un enjeu de société majeur au même titre que la sécurité alimentaire. Là encore, s'affrontent les intérêts économiques et environnementaux. La problématique du transport routier dans les Alpes résulte d'une problématique plus large qui doit être examinée à l'échelle européenne.

Le transport de fret a augmenté considérablement, au sein de l'Union Européenne, au cours de ces 20 dernières années. Les changements de productions et des circuits d'alimentation et les distances croissantes ont eu comme conséquence une augmentation de

55% du tonnage.km de marchandises transportées entre 1980 et 1998, avec la plus grande croissance annuelle observée pour les transports routiers (+ 3,9 % en moyenne) (EEA, 2001). Le transport par poids lourds représente, à l'heure actuelle, 43 % du transport total de fret, contre 33% en 1980 (EEA, 2001).

Pour le massif alpin, le problème spécifique du transport routier est étroitement lié à sa localisation entre deux grands centres économiques européens. L'important taux de croissance du transport de fret à travers les Alpes résulte des échanges entre les centres économiques traditionnels du nord de l'Europe et les régions économiques croissantes du Sud. De plus, les Alpes constituent une barrière naturelle. Pour son franchissement, seul un nombre limité de voies de circulation à hautes capacités est disponible. Pour le trafic routier, les principales voies de communication, assurant la quasi-totalité du transport de fret, sont (figure I.21) :

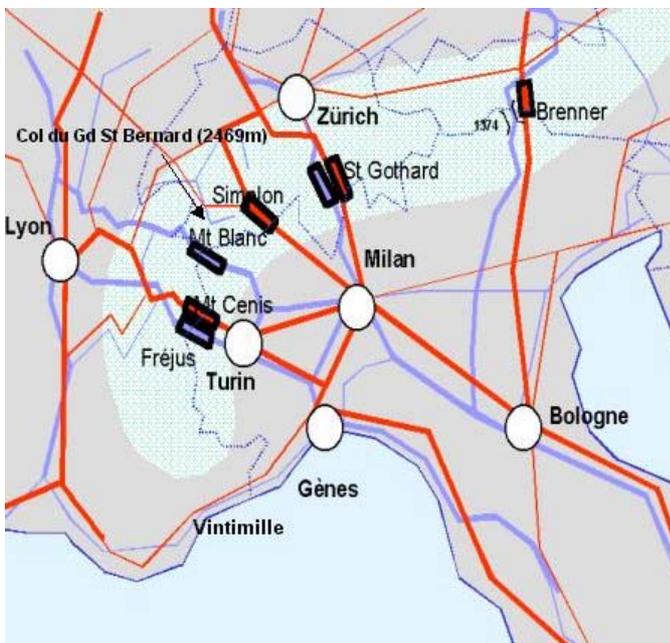


Figure I.21 : Principaux axes de circulation alpins (bleu : axes routiers, rouge : axes ferroviaires) (Sources : ministère de l'équipement : <http://www.equipement.gouv.fr/mont-blanc/index>)

- Vintimille (Auroroute A8/A10), Tunnel du Fréjus (A43/N506/N6) et le tunnel du Mont Blanc (A40/N205) pour la France ;
- Col du Grand Saint Bernard (Route fédérale 21/27), tunnel du Gothard (Autoroute N2) pour la Suisse ;
- Brenner (autoroute A12/A13) pour l'Autriche.

Parmi ces différents axes, les passages français assument un tonnage de marchandises transportées relativement équivalent et compris entre 18 et 23 millions de tonnes (données 1998 : EAA, 2001). Ils constituent, chacun, les points

de passages privilégiés après celui du Brenner (environ 45 millions de tonnes en 1998).

Au cours des 20 prochaines années, un doublement du transport de fret à travers les Alpes est attendu, ainsi qu'une augmentation de 50 % du transport de passagers (EAA, 2001).

II.2.2 Cas des vallées de la Maurienne et de Chamonix : impact de la fermeture du tunnel du Mont Blanc sur le trafic des poids lourds.

En moyenne annuelle, pour l'année 1998, transitaient par le tunnel du Mont Blanc (vallée de Chamonix) 5473 véhicules par jour dont 2128 poids lourds. Au cours de la même

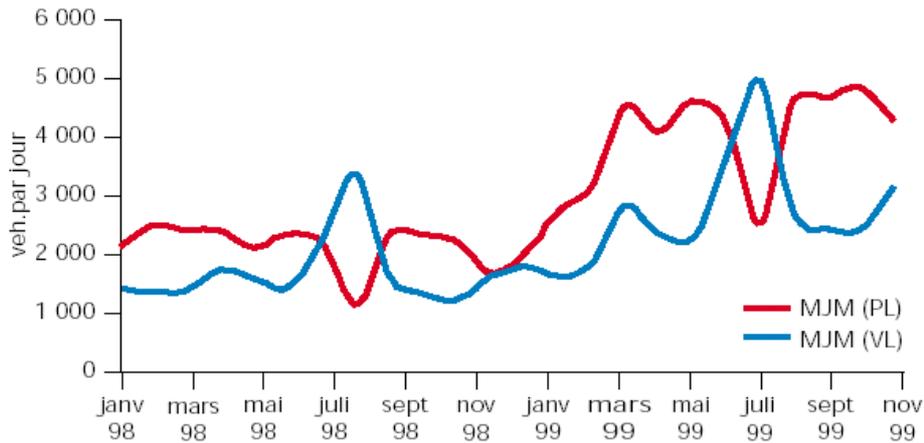


Figure I.22 : Evolution du trafic routier dans le tunnel du Fréjus (Maurienne) (Moyennes mensuelles – PL : Poids lourds ; VL : Véhicules légers) (d'après EEA, 2001)

année, le trafic moyen au sein du tunnel de Fréjus (vallée de la Maurienne) était de 3875 véhicules par jour dont 2153 poids lourds (données Air-APS).

A la suite de l'accident sous le tunnel du Mont Blanc (le 24 mars 1999) et de sa fermeture, le trafic routier, et spécialement celui des poids lourds, s'est quasi complètement reporté sur le tunnel du Fréjus (figure I.22). En effet, les moyennes annuelles établies pour l'année 2000, font état de 7428 véhicules par jour dont 4244 poids lourds transitant par le tunnel du Fréjus (données Air-APS). En un an, la circulation poids lourds a donc doublé dans la vallée de la Maurienne.

III Présentation des vallées de l'étude

III.1 Vallée de la Maurienne

III.1.1 Caractéristiques physiques démographiques et économiques

La vallée de la Maurienne (Savoie) s'étend le long d'un arc, sur 130 km de Aiton à Bonneval/Arc (point extrême de la vallée) (voir carte § IV.3.2) (figure I.25). Elle est relativement encaissée et entourée, au nord, du massif de la Vanoise, dont les sommets culminent entre 2500 et 3800m, et au sud des crêtes de La Levanna à La Ciamarella où aucun col ne s'abaisse en-dessous de 3000m, puis du massif d'Ambin. Sa rive sud est également caractérisée par deux vallées transversales, relativement ouvertes, menant aux cols de la Croix de Fer et du Galibier. L'altitude du fond de vallée augmente progressivement de St Jean de Maurienne (550 m) à Sollières (1340 m). Sa largeur est très variable et comprise entre quelques dizaines de mètres dans le défilé d'Orelle, à plusieurs kilomètres.

La vallée de la Maurienne est habitée par 42 000 résidents permanents, répartis sur 63 communes (données 1999, INSEE) et représentant 11% de la population active de la Savoie.

Les communes les plus importantes sont St Jean de Maurienne, St Michel de Maurienne et Modane comptant respectivement 15 666, 5 670 et 6 547 habitants.

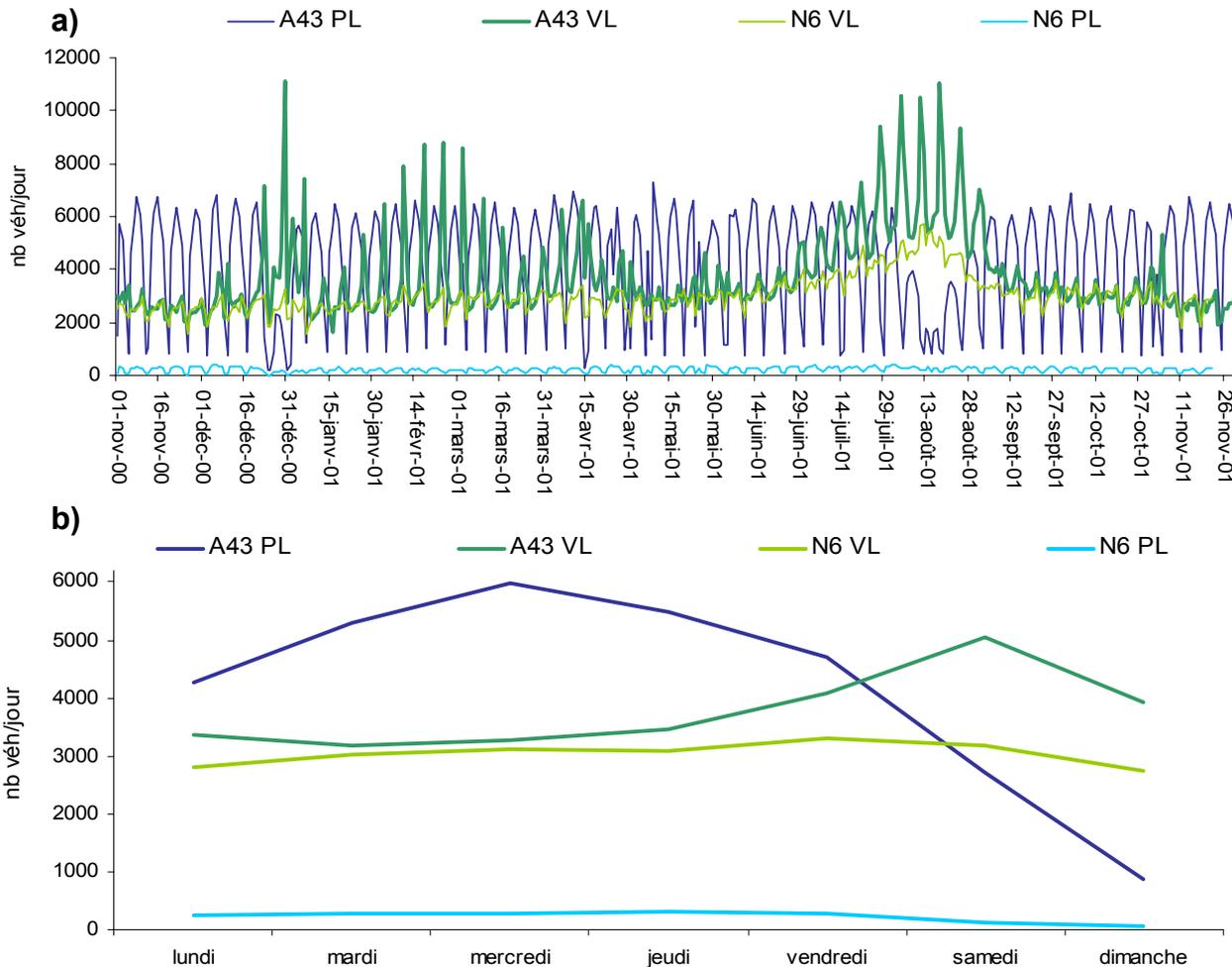
Un tissu industriel important est implanté dans cette vallée qui, depuis 1890, a joué un rôle pionnier dans l'avènement de l'électrometallurgie et l'électrochimie. Bien qu'en perte de vitesse depuis une trentaine d'années, un certain nombre de grandes structures sont encore présentes dans la vallée. Elf Atochem est implanté à Epierre (20 km en aval de St Jean de Maurienne, 67 salariés, chimie du phosphore –synthèse d'acides phosphoriques, d'anhydride phosphorique-, et fabrication de produits de dégraissage et décapage) et à La Chambre (10 km en aval de St Jean de Maurienne, 255 salariés, production d'amines –75 000 tonnes en 1999- et de solvants organiques –20 000 tonnes en 1999-) (données recueillies par Chenal et Nicot, 2001). Le pôle métallurgique est principalement constitué par l'usine Métal Temple (St Michel de Maurienne, 420 salariés, production de pièces d'acier), et par Pechiney Aluminium (St Jean de Maurienne, fabrication d'aluminium et d'électrodes en carbone).

III.1.2 Infrastructure routière et trafic

Le réseau routier de la Maurienne est doté, outre les routes secondaires, de deux principaux axes :

- la route nationale 6 (RN 6) parcourt toute la vallée jusqu'à Lanslebourg (15 km en amont de Sollières) où elle bifurque vers le Col du Mont-Cenis (2046 m), et redescend sur l'Italie,
- l'autoroute (A 43), mise en service entièrement courant Juillet 2000, remonte la vallée jusqu'au tunnel du Fréjus, surplombant le ville de Modane.

Les figures I.23 présentent les évolutions journalières et hebdomadaires moyennes du trafic véhiculaire sur ces deux grands axes (données DDE de Savoie, novembre 2000-novembre 2001 ; point de comptage : St Michel de Maurienne). Sur l'année et pour les véhicules légers, les flux les plus importants sont rencontrés pendant les périodes de vacances scolaires (Noël, Février, Pâques et été) et peuvent atteindre 11 000-12 000 véhicules par jour. Si la circulation des véhicules légers est relativement constante sur la RN 6 (de l'ordre de 3000 véh./jour), elle présente une importante variabilité sur l'A43. Elle est maximale le samedi (5000 véh./jour) et minimale le mardi (3000 véh./jour). Le trafic des poids lourds est, quant à lui, concentré sur l'A43 et est très constant sur l'année (variation hebdomadaire exclue), sauf entre le 15 Juillet et le 15 août où leur circulation est réglementée. Le maximum hebdomadaire est de l'ordre de 6000 véh./jour et est observé le mercredi. Il est minimum le week-end (< 1000 le dimanche).



Figures I.23 : Trafic véhiculaire dans la vallée de la Maurienne (nov 2000-nov 2001, données DDE de Savoie mesurés à St Michel de Maurienne) ;

a) évolution journalière ; b) évolution hebdomadaire moyenne
 PL : Poids Lourds ; VL : Véhicules légers

III.2 Vallée de Chamonix

III.2.1 Caractéristiques physiques démographiques et économiques

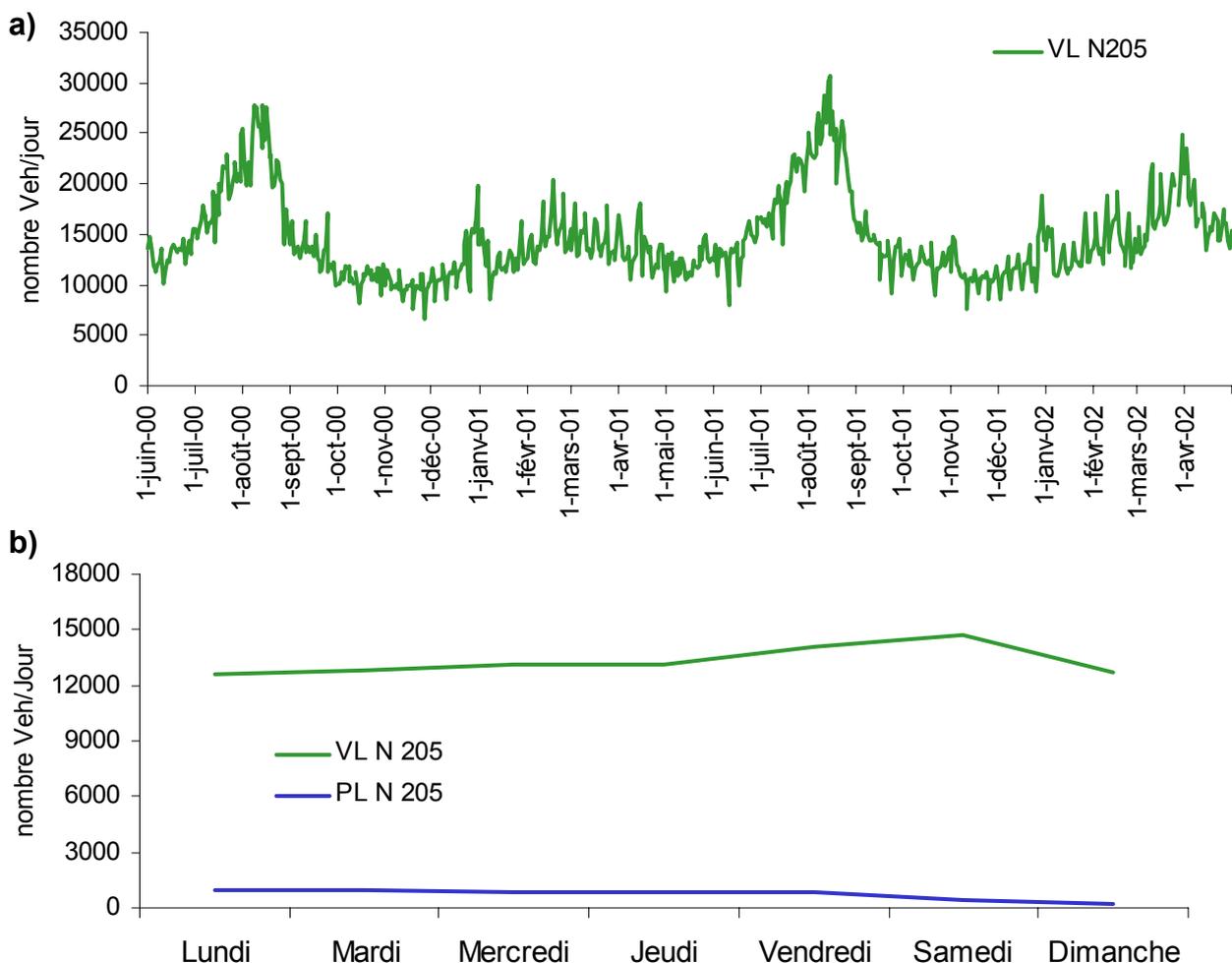
La vallée de Chamonix (Haute Savoie) est enclavée entre le massif du Mont Blanc, très haut et très large constitué de dômes comme le Mont Blanc (4807 m) et d'aiguilles comme l'aiguille Verte (4122 m), et le massif des Aiguilles Rouges culminant à 2965 m. Fermée à l'aval par la cluse de Servoz et à l'amont par le col des Montets, la vallée de Chamonix est très encaissée et caractérisée par les plus forts dénivelés des Alpes, Chamonix n'étant guère qu'à 1000 m d'altitude au pied du Mont Blanc. La vallée de Chamonix quasi rectiligne et orientée SO-NE n'est longue que de 17 km entre les Houches et Argentière (voir

carte § IV.3.2) (figure I.25).

Elle ne compte qu'environ 15 000 habitants permanents dont 9 830 dans la commune Chamonix-Mont-Blanc (données 1999, INSEE). Vallée éminemment touristique, sa population augmente d'un facteur de l'ordre de 5 certains mois de l'année. En 1991, elle disposait déjà d'une capacité d'accueil de 55 000 lits (Estienne, 1991). Le tourisme est également la clef de son activité économique et aucune infrastructure industrielle n'est présente.

III.2.2 Infrastructure routière et trafic

La vallée de Chamonix est parcourue sur toute sa longueur d'abord par la route nationale 205 jusqu'à Chamonix (la N205 se prolongeant jusqu'au tunnel du Mont Blanc), puis par la route nationale 506 rejoignant la Suisse via le col des Montets.



Figures I.24 : Trafic véhiculaire dans la vallée de Chamonix (Juin 2000-Avril 2002, données DDE de Haute-Savoie, mesures au tunnel des Chavants – entrée de vallée-) ;
 a) évolution journalière ; b) évolution hebdomadaire moyenne
 PL : Poids Lourds ; VL : Véhicules légers

Dans la vallée de Chamonix, le point de comptage permanent (DDE de Haute Savoie) se situe au niveau du tunnel des Chavants, sur la RN205 (seule route d'accès à la vallée, avec la N506 par le col des Montets), à quelques de kilomètres en aval des Houches. Il informe donc sur les entrées/sorties des véhicules dans la vallée. Les figures I.24 renseignent l'évolution journalière et hebdomadaire moyenne du trafic véhiculaire total en ce point entre le 1 Juin 2000 et 30 avril 2002. Même dans la configuration où le tunnel du Mont Blanc est fermé, le nombre de véhicules transitant par la vallée de Chamonix est très important et supérieur à celui observé en Maurienne. Il est, pour les véhicules légers, en moyenne sur toute cette période, de 13 300 véhicules./jour et peut atteindre plus de 30 000 véhicules/jour début août. Les maxima sont observés, comme pour la Maurienne, lors des périodes de vacances scolaires. Le trafic hebdomadaire moyen sur toute cette période présente également un maximum le samedi pour les véhicules légers, jour de restitution des locations. Il est, néanmoins, moins marqué que pour la vallée de la Maurienne. Enfin, le trafic résiduel des poids lourds, alimentant la vallée, est en moyenne de 750 véhicules/jour.

IV Objectifs généraux et déroulement du programme PO.V.A.

IV.1 Objectifs généraux

Afin de répondre aux interrogations des pouvoirs publics et des populations résidentes dans les vallées de la Maurienne et de Chamonix, mais également de développer les connaissances scientifiques sur les phénomènes de pollution atmosphérique dans un système de vallée, **4 objectifs principaux et complémentaires ont été définis :**

- 1 - dresser un état des lieux comparatif de la pollution liée au trafic véhiculaire dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne, avant et après la réouverture du tunnel du Mont Blanc,
- 2 - évaluer les parts respectives des différents types d'émissions : biogéniques et anthropiques (émissions véhiculaires, émissions industrielles, émissions domestiques, feux de végétaux) et déterminer leurs variabilités en fonction des conditions environnementales,
- 3 - développer un outil opérationnel de modélisation de la dispersion de la pollution atmosphérique appliqué au cas des vallées alpines, directement exploitable par l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie (AirAPS), qui permette de réaliser des études de scénario,
- 4 - initier des études d'impact de la pollution dans ces deux vallées, avec l'établissement de cartes d'exposition en fonction des études de scénario.

IV.2 Stratégie

La stratégie mise en place pour atteindre ces objectifs est basée sur un calendrier de réalisation de 3 ans (été 2000-été 2003) et sur le couplage étroit entre observations et modélisation.

Elle comprend, tout d'abord, un volet **d'études de terrain**. Des campagnes de mesures intensives (aéroportées et au sol) ont permis, et permettront, de caractériser la composition chimique de l'atmosphère des vallées et la dynamique atmosphérique associée, dans des conditions météorologiques et environnementales très différenciées. Une première finalité de ces campagnes est, tout d'abord, d'établir un bilan comparatif de l'état de la pollution pour les deux vallées, que ce soit dans les conditions de fermeture du tunnel du Mont Blanc, puis après sa réouverture, en accord avec le premier objectif. Au cours de ces campagnes, les espèces chimiques essentielles pour une meilleure compréhension des émissions et des processus gouvernant l'évolution des concentrations ont été prises en compte, afin d'atteindre le second objectif.

Ces études détaillées, mais ponctuelles dans le temps, sont replacées dans le contexte des variations à plus long terme, avec le suivi continu annuel de quelques espèces chimiques importantes pour l'évaluation des épisodes de pollution. Cette action s'appuie sur les deux stations de mesure du réseau (à Chamonix et Saint-Jean-de-Maurienne –voir figure I.25), auxquelles sont adjointes des mesures complémentaires. L'objectif est de valider la représentativité des campagnes intensives, le premier suivi annuel permettant aussi d'orienter le choix des périodes de campagnes intensives de la seconde partie du projet.

Ces études de terrain seront étroitement associées au volet de modélisation. Ce volet consiste tout d'abord à développer un Système d'Informations Géoréférencées (SIG) propre à chacune des vallées. Ces SIG intègrent l'ensemble des données nécessaires au développement des modélisations numériques de la chimie de l'atmosphère. Sur la base des modèles numériques de terrain (MNT), différentes couches d'informations sont intégrées aux SIG, donnant, entre autres, une description des occupations du sol, des populations et des différents types de sources d'émission d'espèces chimiques vers l'atmosphère (biogéniques et anthropiques). Les informations contenues dans les SIG seront associées aux résultats (chimie, météorologie) des campagnes de mesures intensives et serviront comme base de données pour la modélisation numérique de la chimie de l'atmosphère. Cet ensemble permettra, d'une part, d'initialiser et de forcer les modèles aux limites des domaines d'études et, d'autre part, de valider leurs comportements physico-chimiques et/ou dynamiques sur les périodes de campagnes intensives. Le code numérique général développé couplera, à terme, les schémas d'émission, la dynamique atmosphérique et la chimie multiphasique (prenant en compte à la fois la phase gazeuse et les aérosols).

Le déroulement général du programme se décompose en deux phases ;

1. Phase initiale (été 2000 – été 2002), correspondant

- à 2 campagnes de mesures d'une semaine (en été et en hiver) sur chacune des vallées,
- à la mise en place des suivis annuels en complément des stations du réseau,
- au développement des SIG,
- au développement et à l'adaptation des modèles de dynamique aux spécificités alpines,
- au développement du code de chimie multiphasique en modèle 0D,

Cette première phase prend particulièrement en compte les objectifs 1 et 2 du programme, avec en filigrane le calendrier de réouverture du tunnel.

2. Deuxième phase (été 2002- été 2003), comprenant

- 2 périodes intensives de mesures complémentaires par vallée, avec une seconde comparaison été / hiver **après réouverture du tunnel**,
- la continuation des suivis annuels en vallées comme base de contrôle,
- la finalisation des SIG,
- la mise en place progressive de la modélisation couplée dynamique / chimie,

IV.3 Les campagnes intensives

IV.3.1 Périodes de prélèvement

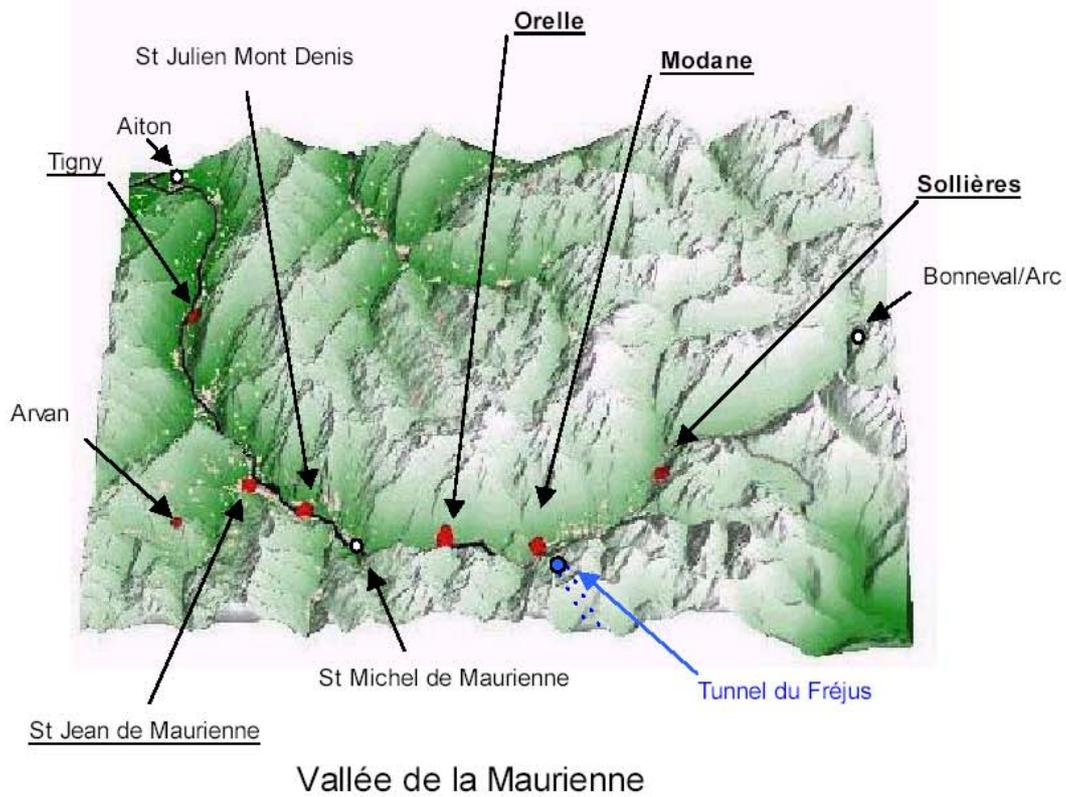
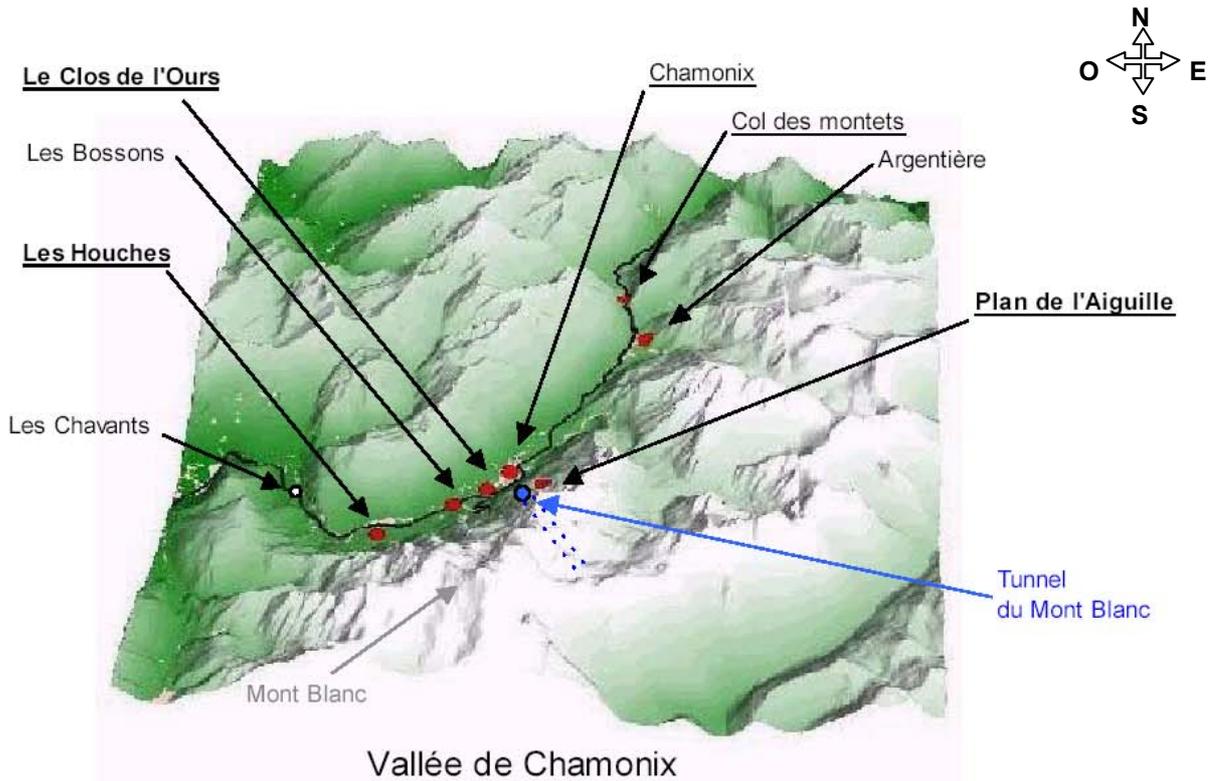
Dans le cadre de la première phase du programme, deux campagnes intensives de prélèvements ont été menées dans chacune des vallées. La première au cours de l'été 2000 et la seconde durant l'hiver 2001. Ces campagnes intensives se sont ainsi déroulées :

Campagne d'été 2000 :

- du lundi 14 août 08h00 au lundi 21 août 08h00 en vallée de Chamonix
- du mardi 22 août 10h00 au mardi 30 août 08h00 en vallée de Maurienne.

Campagne d'hiver 2001 :

- du mardi 16 janvier 08h00 au mardi 23 janvier 08h00 en vallée de Chamonix
- du jeudi 25 janvier 08h00 au jeudi 1^{er} février 08h00 en Vallée de Maurienne.



- { Sites de prélèvement
- { Ensemble des sites instrumentés lors de la première phase programme
- { **Sites instrumentés par notre équipe**
- Entrée tunnel
- Villes et points de repère

Figure I.25 : Cartes des sites de prélèvements dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne

IV.3.2 Sites de prélèvements (figure I.25)

Le positionnement des sites de mesures est un des éléments clefs conditionnant la réussite du projet. Dans la première phase du programme, le choix des emplacements des sites de prélèvements a répondu principalement à deux critères. Le premier était que l'atmosphère étudiée devait être représentative de l'air respiré par les habitants. Ainsi, les points de mesure ont été placés dans les quartiers résidentiels et dans/ou à proximité des écoles. Le second critère devait permettre de mieux appréhender les mécanismes dispersifs (longitudinaux et verticaux) dans les vallées. Les points de mesure ont donc été placés en entrée et sortie de vallée, et en altitude. Dans le cas de la Maurienne, vallée beaucoup plus longue et complexe en terme de géomorphologie, l'étude s'est dans un premier temps (campagne d'été), focalisée sur la portion entourant directement l'entrée du tunnel du Fréjus, entre Orelle et Sollières. Le domaine d'étude s'est, par la suite, étendu (Tigny, lors de la campagne d'hiver 2001). Cinq sites par vallée ont été instrumentés au cours de cette première phase.

Pour la seconde phase du programme, deux sites supplémentaires par vallée sont adjoints. Les Bossons (vallée de Chamonix) et St Julien Mont-Denis (vallée de la Maurienne) sont situés à proximité immédiate des voies de circulation. Le site d'Arvan en Maurienne permettra de mieux évaluer les transferts verticaux et l'influence des vallées transversales dans la dispersion des polluants. Enfin, le site d'Argentière, en amont de la vallée de Chamonix, a été ajouté afin de mieux appréhender l'influence des brises de vallée montantes et l'accumulation potentielle en fond de vallée.

Les emplacements des sites de mesures sont présentés sur les cartes de la figure I.25 et les principales caractéristiques des 5 sites instrumentés lors de la première phase du programme sont explicitées ci-dessous :

Vallée de Chamonix :

- Les Houches : (altitude 1050 m) site d'entrée de vallée, en amont du village, à 400m du fond de vallée,
- Clos de L'Ours : (altitude 1000 m) zone péri-urbaine de Chamonix, 2 km en aval du centre ville, au droit de l'entrée du tunnel du Mont-Blanc,
- Plan de l'Aiguille : site d'altitude (2430 m), replat relativement dégagé, à 300m de la station du téléphérique,
- Col des Montets : site de fond de vallée (altitude 1470 m), cabine située légèrement au-dessus du chalet du parc des Aiguilles Rouges, à 150m de la route,
- Chamonix : site urbain au centre de Chamonix (altitude 1030 m), site fixe de l'Air-APS.

Vallée de la Maurienne :

- Tigny : site d'entrée de vallée, dans un champ dégagé 150m au-dessus du fond de vallée, à 1 km de l'autoroute. 18 km en aval de St Jean de Maurienne (altitude 440 m),
- St Jean de Maurienne : site urbain de St Jean de Maurienne (altitude 550m), site fixe de l'Air-APS,
- Orelle : (altitude 950 m) dans un défilé relativement étroit à 13 km en aval de Modane, site influencé par le trafic de la vallée,
- Modane : (altitude 1050 m) zone péri-urbaine à 2 km du centre de Modane, au droit de l'entrée du tunnel du Fréjus,
- Sollières : (altitude 1340 m) site de fond de vallée 12 km après Modane, sur une zone très dégagée et plate (aérodrome de Sollières-Sardière).

Parallèlement aux mesures réalisées sur les stations au sol, des actions ponctuelles ont été menées afin de déterminer les concentrations en altitude, soit à l'aide d'un ULM, soit à l'aide du LIDAR de la COPARLY (Réseau de surveillance de la qualité de l'air de Lyon).

IV.3.3 Espèces chimiques suivies lors de la première phase

Les mesures effectuées aux stations fixes du réseau de surveillance ont été celles établies de façon continue sur ces sites (O_3 , NO_x , PM_{10}). L'ensemble des mesures a été mené avec un pas de temps quart horaire pendant la durée de chacune des campagnes de mesure.

La mise en œuvre des différents analyseurs s'est fait conformément au référentiel ISO 9001 version 2000 et selon le programme 97 du COFRAC (NF X 43-018/19 et ISO 13964) pour les laboratoires de mesure des polluants atmosphériques dans l'air ambiant.

Le choix des espèces chimiques mesurées sur les quatre sites supplémentaires au sol répond à plusieurs critères. Ces critères dépendent, tout d'abord, des aspects réglementaires (polluants actuellement réglementés ou en voie de réglementation). Ces choix recourent notre premier objectif: la détermination de la pollution liée au trafic routier. Le suivi d'un certain nombre d'autres espèces chimiques est indispensable pour évaluer de façon correcte la part des différentes sources d'émission aux épisodes de pollution (objectif 2) et pour développer le volet de modélisation de la chimie de l'atmosphère (objectif 3). Ainsi, pour les 5 sites, ont été suivi :

a) Les polluants réglementés

- l'ozone (O₃), (Air-APS)
- les NO_x (NO + NO₂), (Air-APS)
- la matière particulaire PM₁₀. (Air-APS)

b) les espèces chimiques en voie de réglementation

- les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes), (GRECA)
- les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). (LCME)

c) Les espèces chimiques résultant des transformations d'espèces primaires, ou qui permettent d'évaluer la part des émissions véhiculaires, industrielles, et naturelles

- certains autres COV (dont aldéhydes, cétones, terpènes, isoprène, alcanes et composés chlorés), (GRECA)
- la composition chimique de l'aérosols (carbone suie, carbone organique, fraction inorganique et organique soluble –LGGE-, matière organique particulaire –LCME-)

IV.3.4 Paramètres météorologiques

Le suivi cohérent de paramètres météorologiques est indispensable en vue de l'interprétation des données chimiques et du développement de la modélisation, pour la caractérisation des conditions environnementales et de la dynamique atmosphérique. Différents types de mesures ont été acquis :

- les données météorologiques de base (température, pression, humidité relative, direction et vitesse du vent) : fournies par les stations au sol du réseau Météo France,
- des données supplémentaires au sol : l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie a fourni un mât déplaçable donnant direction et vitesse du vent, et température,
- un profileur de vent a été mis en œuvre afin de mesurer en continu les profils verticaux de la vitesse et de la direction du vent entre le sol et une altitude de quelques kilomètres.

V Contribution de notre étude

V.1 Participation et objectifs

Notre participation au sein le programme P.O.V.A. est l'étude de la composition de la fraction organique de l'aérosol. Cette étude a pour objectifs principaux :

- de mieux appréhender les sources de l'aérosol dans les deux vallées en été et en hiver, et, en particulier, d'étudier l'impact du trafic routier sur la pollution particulaire dans les vallées,
- d'apporter des données relatives aux niveaux d'exposition des habitants à des composés toxiques,
- d'évaluer l'influence des principaux paramètres gouvernant les concentrations et la composition de l'aérosol organique (sources, processus de formation ou de dégradation chimique, processus de dispersion...).

Afin de répondre à ces objectifs, deux types de prélèvement ont été effectués, l'un destiné à l'analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et l'autre destiné à la spéciation quantitative des différentes autres composantes de la Matière Organique Particulaire (MOP).

V.2 Prélèvements effectués

Les prélèvements n'ont été réalisés que lors des campagnes intensives de mesure.

V.2.1 Campagne d'été 2000

Au cours de la campagne d'été 2000, les **HAP** ont été collectés sur les sites péri-urbains de **Modane** et du **Clos de l'Ours** (Chamonix), à l'aide d'un préleveur haut débit automatique (voir Chapitre II, § I.2) équipé d'une tête PM10. Les prélèvements ont été d'une durée de 24 h selon le rythme (8h-8h).

La collecte des aérosols destinés à l'analyse de la **MOP** a été réalisée, par filtration totale, à l'aide d'un préleveur haut débit manuel (voir Chapitre II, § I.2), sur deux sites par vallée : Le **Clos de l'Ours** et le **Plan de l'Aiguille** dans la vallée de Chamonix et **Orelle** et **Sollières** dans la vallée de la Maurienne. Afin d'étudier finement les évolutions journalières de la composition de l'aérosol organique, les prélèvements ont été effectués à raison de 5 filtres par jour selon le rythme 6h/10h, 10h/14h, 14h/18h, 18h/22h et 22h/6h. Les

prélèvements ont été effectués sur deux journées consécutives dans chacune des vallées (les 16 et 17 août et les 24 et 26 août respectivement dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne)

V.2.2 Campagne d'hiver 2001

Lors de la campagne d'hiver, les prélèvements destinés à l'analyse des **HAP** ont été réalisés à l'aide de systèmes manuels de pompage à grand débit. Le pas de temps de prélèvement était de 12 h, soit deux prélèvements par jour : 8h / 20h et 20h / 8h. Aussi pour les HAP, deux sites par vallée ont été instrumentés (le **Clos de l'Ours** et **Les Houches** pour la vallée de Chamonix ; **Modane** et **Orelle** pour la Maurienne).

Les prélèvements de la **MOP** ont été réalisés sur toute la durée de la campagne. La MOP a été collectée à l'aide de préleveurs automatiques à grand débit équipés d'une tête PM 10. Les sites de prélèvement pour cette campagne étaient le **Clos de l'Ours** et le **Plan de l'Aiguille** pour la vallée de Chamonix et **Orelle** et **Sollières** pour la vallée de la Maurienne. Le pas de temps était de 8 h selon le rythme : 6h / 14h ; 14h / 22h ; 22h / 6 h. Ce schéma de prélèvement a été modifié sur le site du Plan de l'Aiguille à compter du 3^{ème} jour de prélèvement en raison de la très faible charge atmosphérique.

V.2.3 Bilan des prélèvements

A la suite de différentes complications intervenues, soit lors de la collecte soit au cours de l'analyse, les résultats discutés dans le chapitre III comportent des « blancs » par rapport au programme de prélèvements décrit précédemment. Le bilan, en nombre, des prélèvements effectivement réalisés et analysés est présenté dans le tableau I.12.

	Vallée de Chamonix			Vallée de la Maurienne			Total
	Clos de l'Ours	Plan de l'Aiguille	Les Houches	Modane	Orelle	Sollières	
HAP							
été 2000	6	-	-	9	-	-	15
hiver 2001	14	-	13	11	12	-	50
MOP							
été 2000	9	7	-	-	11	8	35
hiver 2001	21	8	-	-	19	19	67

Tableau I.12 : Bilan des prélèvements réalisés et analysés au cours des campagnes intensives

Chapitre II

Méthodes et techniques expérimentales

Chapitre II

Méthodes et Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, seront détaillées les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'analyse de la Matière Organique Particulaire (MOP) collectée lors des campagnes intensives réalisées dans le cadre du programme POVA.

Le protocole analytique est classique et comprend 3 étapes principales :

- l'**échantillonnage**,
- l'**extraction**,
- l'**analyse**.

A l'image de l'analyse de la plupart des espèces chimiques présentes dans l'environnement, l'analyse de la MOP est très complexe et souffre d'incertitudes difficilement contrôlables en raison, principalement, de la multitude de composés présents. Il est nécessaire d'apporter le plus grand soin aux différentes manipulations intervenant au cours du protocole mais surtout il est nécessaire de prendre conscience des erreurs possibles et artefacts intervenant tout au long de la chaîne analytique (du prélèvement à l'analyse).

I Echantillonnage

I.1 Techniques préliminaires

Compte tenu des très faibles concentrations des composés étudiés dans l'atmosphère (de l'ordre du ng.m^{-3} pour les HAP et du $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour les autres composantes de la MOP), un soin particulier est apporté au nettoyage du matériel utilisé lors du protocole (filtre, porte filtre, verrerie, seringues).

I.1.1 Nettoyage et conditionnement des filtres

Les filtres utilisés pour la collecte des aérosols sont préalablement nettoyés à l'aide de la méthode *Soxhlet* dans les mêmes conditions opératoires que celles utilisées lors de leur extraction (cf. § II.1 et II.2). Après séchage sous *Sorbonne*, ils sont emballés dans une feuille d'aluminium puis scellés dans une gaine de polyéthylène. Ainsi conditionnés, ils sont conservés au réfrigérateur jusqu'à leur utilisation.

I.1.2 Nettoyage de la verrerie

La verrerie et le matériel en contact avec les échantillons sont nettoyés selon le protocole suivant (Hoyau, 1997).

Dans un premier temps, la verrerie est trempée dans un bain de détergent puissant

(DECON 90) pendant un minimum de 12 h. Elle est ensuite rincée à l'eau ultra pure (eau désionisée produite sur une résine échangeuse d'ions Millipore – résistivité : $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$) avant d'être plongée dans un bain d'acide nitrique dilué. Avant séchage sous *Sorbonne*, la verrerie est rincée à l'eau ultra pure. Le matériel contenant des parties métalliques ne subit pas la seconde partie du protocole de nettoyage.

I.2 Prélèvement des aérosols

Les aérosols sont collectés sur filtre, à l'aide d'un système de pompage à grand débit. Lors des campagnes POVA, deux types de préleveurs (Fig. II.1) ont été utilisés :

- Système HiVol: ce système manuel permet la collecte sur des filtres de taille 8x10 Inches (20,3x25,4 cm). Les pompes sont placées à environ 1,50 m du sol dans des abris couverts de manière à protéger le filtre des intempéries et de l'influence directe du soleil. La collecte est réalisée sans discrimination de tailles de l'aérosol ;
- HVS (*High Volume Aerosol Sampler*, DIGITEL, modèle DA-80) : ce système automatisé est équipé d'une tête PM10 durant les différentes campagnes.

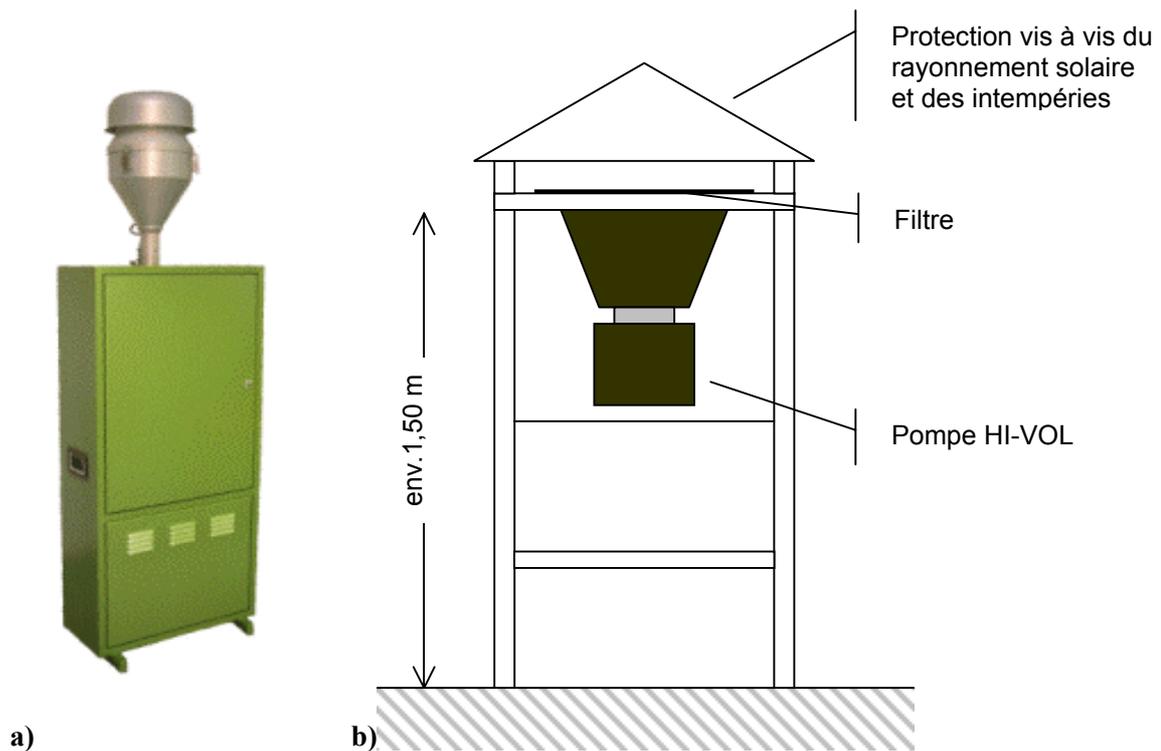


Figure II-1 : Systèmes de prélèvement des aérosols: a) HVS ; b) Schématisation du système de prélèvement Hi-Vol « manuel »

Pour ces deux systèmes, les débits de prélèvement étaient de l'ordre de $50 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La valeur des débits dépend de la texture du filtre, induisant des pertes de charges plus ou moins élevées, et des caractéristiques du site (altitude). Les débits des pompes du système « manuel » sont mesurés à l'aide d'un orifice calibré (GMW-25 Calibration kit). Cette mesure est effectuée sur chaque site, en début de campagne et est vérifiée régulièrement. Pour un site

donné, le débit des pompes varie très peu (moins de 10%) sur l'ensemble d'une période de prélèvement. Les tests destinés à évaluer la perte de charge engendrée par l'accumulation des particules sur le filtre n'ont pas montré de baisses significatives du débit, même dans des conditions de fortes concentrations en particules. Pour les HVS, le débit est asservi et contrôlé électroniquement.

Les temps de prélèvement compris entre 4 et 24h étaient fonction de la charge atmosphérique en aérosol et de la stratégie d'échantillonnage définie dans le programme d'étude (Chapitre I Partie II, § V.2).

Les filtres destinés à l'analyse des HAP sont en fibres de verre entrecroisées de type GF/F (Whatmann). Les filtres choisis pour collecter la MOP sont constitués de microfibrilles de borosilicates enrobées de téflon de type Pallflex[®] Emfab[™] (Pall Gelman). L'enrobage de Téflon, inerte chimiquement, limite potentiellement les réactions à la surface du filtre entre les oxydants atmosphériques et la matière organique collectée.

Une fois impacté, le filtre est plié en deux (les faces impactées l'une contre l'autre), emballé dans un film aluminium et scellé dans une gaine de polyéthylène. Ainsi conditionné, il sera conservé au congélateur (-6 °C) jusqu'à son extraction.

I.3 Artefacts de prélèvements

Les artefacts liés aux prélèvements de la matière organique particulaire sont complexes. L'identification et la détermination quantitative des différentes erreurs possibles lors de la collecte font encore l'objet de débats au sein de la communauté scientifique malgré les nombreuses études menées afin de mieux les appréhender. L'objectif de ce paragraphe n'est pas de réaliser une revue bibliographique exhaustive de cette problématique car ce travail de synthèse est réalisé de façon très complète par Turpin et al (2000), Lewis et Gordon (1996), Willeke et Baron (1992) et McMurry (2000). Ici, nous présenterons les différents artefacts inhérents à tout prélèvement atmosphérique de la matière carbonée en mettant en évidence les implications de ces artefacts sur la représentativité de l'échantillon collecté.

La complexité des artefacts de prélèvements de la matière organique est liée à la diversité de la nature et des caractéristiques physico-chimiques des molécules la composant (pression de vapeur saturante, propriétés d'adsorption et stabilité chimique). Ils sont essentiellement de trois ordres :

- 1) l'adsorption sur le filtre ou sur la matière particulaire déjà collectée de composés organiques de faible poids moléculaire présents dans l'atmosphère à l'état gazeux. Il s'agit d'un artefact positif car il conduit à une surestimation des composés de la fraction particulaire ;
- 2) la modification de la répartition Gaz/Particule, engendrée principalement par les

chutes de pression à la surface du filtre (McMurry, 2000) lors du prélèvement, entraîne la volatilisation des composés présents en phase particulaire. Il résulte de ce phénomène une sous-estimation des concentrations (artefact négatif) ;

- 3) des réactions hétérogènes à la surface du filtre peuvent également avoir lieu entre la matière collectée et différentes espèces gazeuses, principalement l’ozone, les oxydes d’azote et les radicaux libres passant au travers du filtre lors du prélèvement. La composition chimique peut donc se modifier sensiblement au cours de l’échantillonnage et la spéciation de la MOP en est affectée.

Les valeurs relevées dans la littérature, quant à l’importance relative de ces différents artefacts, sont très variables. Turpin et Huntzicker (1994) et Eatough et al (1990) estiment à – 80% en masse les pertes par volatilisation et à + 50% en masse le gain par adsorption pour des mesures de OC. De même Chow et al (1996) ont estimé que plus de 70 % de la concentration totale en OC mesurée après collecte sur un filtre de quartz provenaient en réalité de l’adsorption d’espèces gazeuses. Parallèlement, un rapport de l’EPA, Bennet et Stockburger (1994), présente des erreurs sur la détermination en OC sur filtre de quartz comprises entre 15 et 20% pour les phénomènes d’adsorption et entre 40 à 80% pour les phénomènes de volatilisation.

En ce qui concerne les HAP et les alcanes, les estimations sont encore plus variables. Van Vaeck et al (1984) ont mis en évidence des pertes comprises entre 21 et 70 % pour des alcanes entre C₂₅ et C₂₈ sur des expérimentations menées sur filtre de type GF/F à l’aide d’un système Hi-Vol. Plus récemment, Storey et al (1995) concluaient, à partir d’études menées sur 11 HAP et n-alcanes, que l’adsorption sur filtres en fibre de quartz et en fibre de verre était très faible en atmosphère urbaine. Lewis et Gordon (1996) rapportent, quant à eux, des valeurs de pertes par volatilisation allant de 40 à 90% pour le PYR et le FLA, mais des pertes faibles (valeurs non fournies) pour les HAP moins volatils.

Des pertes par réactions de certains HAP avec NO₂ ont été évaluées. Brorstrom et al (1982) ont mis en évidence la disparition de 20 % du BaA et 35% du BaP après exposition à 1 ppm de NO₂ pendant 24h. Ces pertes peuvent augmenter avec la présence de HNO₃ qui est un agent nitrant plus puissant (Lindskog et al, 1984). Des pertes d’environ 20 à 40% de BaP ont aussi été constatées pour des concentrations en NO₂ plus proches de celles rencontrées dans l’air ambiant (inférieure à 0.3 ppm).

L’évaluation des pertes de HAP par réactions avec l’ozone est controversée. Lindskog et al (1984) ne constatent aucun effet après passage de 200 ppb d’ozone pendant 24 h sur des filtres contenant des HAP. De même Grosjean (1983) n’observe pas de transformations chimiques importantes pour 3 h d’exposition à 100 ppb d’ozone. Par contre, Finlayson-Pitts et Pitts (1986) rapportent des pertes entre 50 et 80 % pour le PYR, le BaA et le BaP après 3 heures d’exposition à 200 ppb d’ozone (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). De la même manière,

Lewis et Gordon (1996) rapportent des pertes en BaP de 40 à 80 % suite à l'exposition de filtres à des concentrations en ozone de 30 ppb et plus sur une durée de 4 à 24 h.

Il est donc difficile d'évaluer précisément le poids de ces différents artefacts et leur influence sur la représentativité de l'échantillon collecté.

Enfin leur importance relative dépend aussi des caractéristiques du préleveur utilisé (débit de collecte - McDow et Huntzicker, 1990-), nature du filtre (Teflon, Quartz, fibre de verre - Mader et Pankow, 2000 ; Mader et Pankow, 2001-) et des conditions dans lesquelles ont été effectués les prélèvements (température - Mader and Pankow, 2000 ; Goss and Eisenreich, 1997 -), humidité relative (Goss and Eisenreich, 1997), concentrations en ozone et en oxydes d'azote...), conditions qui peuvent évoluer au cours du prélèvement.

Il existe des systèmes alternatifs à la filtration totale, minimisant mais ne supprimant pas ces lacunes. Ils seront présentés dans le Chapitre IV.

Les préleveurs utilisés lors des campagnes POVA n'étaient pas munis de dispositifs limitant ou permettant de quantifier l'influence de ces différents biais. Il n'est donc pas possible d'appliquer un facteur correctif sur les valeurs obtenues. Si l'utilisation du même type de systèmes de collecte tout au long du programme permet d'envisager une bonne cohérence des résultats et permet leur comparaison, il convient néanmoins de garder à l'esprit l'importance potentielle de ces artefacts sur la discussion et l'interprétation des résultats.

II Extraction et traitement Post-Extraction

II.1 Extraction de la MOP

L'extraction de la MOP s'effectue par la méthode *Soxhlet*. Compte-tenu de la grande variété des fonctions organiques constituant la MOP le choix des solvants revêt une importance capitale en vue d'extraire, avec la meilleure efficacité, le plus large spectre de composés. Ce choix a été effectué en fonction :

- de leurs caractéristiques chimiques (mode de solvation –interactions de Van Der Waals, liaison hydrogène-) ;
- de leurs caractéristiques physiques (miscibilité, constante diélectrique ϵ_r , et moment dipolaire μ).
-

Deux mélanges de solvants d'extraction ont été retenus :

- un **mélange polaire** constitué de méthanol et d'acétone dans des proportions volumiques relatives 7/3 ;
- un **mélange apolaire**¹ constitué de dichlorométhane, de n-hexane et de cyclohexane

¹ Le terme « apolaire » constitue ici un abus de langage car le dichlorométhane présente un moment dipolaire non nul.

dans des proportions volumiques relatives 5/3/2.

Tous les solvants utilisés sont de qualité HPLC (99% de pureté).

L'extraction se déroule en deux étapes successives de 16 h chacune. Tout d'abord l'extraction dite « polaire » s'effectue à l'aide de 400 mL du mélange de solvants polaires. L'extraction « apolaire » est réalisée ensuite avec 400 mL du mélange de solvants apolaires et peu polaires.

Même si tous les solvants utilisés sont parfaitement miscibles, les deux extraits obtenus sont traités et analysés séparément. En effet, les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de la fraction apolaire présentent de très nombreux pics (entre 200 et 250) avec des réponses chromatographiques importantes et largement supérieures à celles obtenues lors de l'analyse de la fraction polaire (cf Chap II § III.2 .2). En conséquence, regrouper les deux fractions reviendrait à perdre presque complètement l'information contenue dans la fraction polaire.

II.2 Extraction des HAP

L'extraction des HAP est également effectuée par la méthode *Soxhlet*. L'appareillage utilisé est un *Soxhlet* automatisé de type BÜCHI B-811. Les caractéristiques de son utilisation pour l'extraction des HAP sont explicitées en annexe II.1.

La méthode utilise 200 mL d'un mélange dichlorométhane, cyclohexane (2/1) et nécessite 25 cycles d'extraction.

II.3 Traitement post extraction

Après extraction, les solvants sont évaporés sous pression réduite à l'aide d'un évaporateur rotatif (BÜCHI RE 111) jusqu'à l'obtention d'une fraction de 3 à 4 mL. La température du bain ne doit pas excéder 50°C pour éviter la vaporisation des composés les plus légers. Les éventuels morceaux de filtres ou autres résidus en suspension sont éliminés par filtration sur Filtre Whatmann type Anotop 10 (0,2 µm). Le filtrat est ensuite conservé 4°C dans un pilulier en verre inactinique obturé par un bouchon téflonné.

Juste avant l'analyse, la fraction est concentrée par évaporation totale des solvants sous courant d'azote et l'extrait est repris par un volume connu de solvant. Pour l'analyse des HAP ce solvant est le méthanol. Le volume est en général de 200 µL mais varie en fonction des concentrations attendues, afin de rester dans un domaine où la réponse du détecteur est linéaire.

Pour la MOP, les extraits secs des fractions polaires et apolaires sont repris dans 100µL respectivement de mélange polaire et apolaire.

III Analyse

III.1 Analyse des HAP

III.1.1 Principe et conditions opératoires

Tous les HAP absorbent le rayonnement ultra violet dans la gamme spectrale 250-420 nm. La planéarité du système de liaisons π confèrent aux HAP des propriétés de fluorescence importantes. C'est cette propriété qui est utilisée pour leur analyse.

Principe de la Fluorescence :

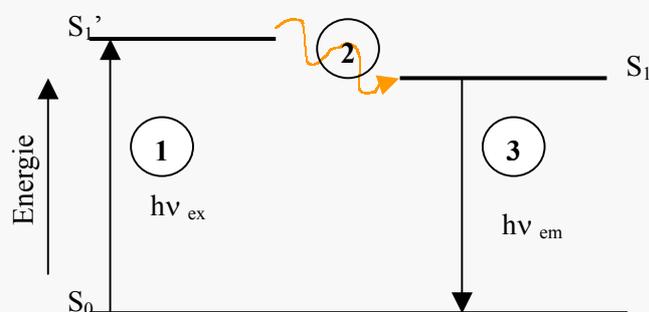


Diagramme de **Jablonski** illustrant les processus impliqués dans la création de doublets électroniques excités et l'émission de fluorescence qui en découle

Etape 1 : Un photon d'énergie $h\nu_{EX}$, fourni par une source lumineuse externe telle qu'un laser ou une lampe UV, est absorbé par une molécule, permettant le passage à un état excité des doublets électroniques (S_1').

Etape 2 : Très rapidement (10^{-12} s), par des processus dits de « conversion internes » les molécules rejoignent par des successions de désactivation non radiatives un niveau d'énergie inférieure S_1 . L'énergie de (S_1') est partiellement dissipée soit sous forme de chaleur ou bien par transfert d'énergie entre les molécules.

Etape 3 : Un photon $h\nu_{EM}$ est ré-émis, permettant aux molécules de retourner à leur état énergétique fondamental. Du fait de la dissipation d'énergie pendant l'état d'excitation, l'énergie du photon ré-émis est plus basse et donc la longueur d'onde est plus élevée.

L'analyse des HAP est réalisée par chromatographie liquide haute performance (CLHP) couplée à la détection par fluorescence. La colonne est de type C18 (Vydac) et la phase mobile est constituée d'un mélange ternaire d'eau, d'acétonitrile et de méthanol. La séparation des composés est optimisée par l'utilisation d'un gradient d'élution, dont la programmation est présentée dans le tableau II.1.

Les éluants sont placés dans des bouteilles isolées de l'atmosphère extérieure et subissent un léger dégazage à l'hélium avant et pendant toute la durée de l'analyse, afin d'éliminer l'oxygène dissous des éluants. L'oxygène est potentiellement responsable des phénomènes de « quenching chimique » affaiblissant le signal de fluorescence.

Temps (min)	% Méthanol	% Eau	% Acétonitrile	Débit (mL/min)
t < 5	75	10	15	1
5 < t < 15	20	5	75	1
15 < t < 20	0	0	100	1
20 < t < 30	0	0	100	1.5
30 < t < 40	75	10	15	1

Tableau II -1: Gradient d'éluion pour la séparation des HAP par CLHP

Les couples de longueur d'onde d'excitation et d'émission du détecteur spectrofluorimétrique sont programmés de façon à obtenir les meilleures sensibilités et sélectivités possibles. La programmation des couples de longueurs d'ondes est présentée dans le tableau II.2.

Temps moyen (min)	λ excitation (nm)	λ émission (nm)	HAP détectés
t < 8	255	410	NAP/PHE/ANT/FLA/PYR/TRIPH
8 < t < 11.5	275	380	RET/BaA/CHR
11.5 < t < 15.5	261	415	BeP/BbF
15.5 < t < 19	300	430	BkF/BaP
19 < t < 23	300	415	DBA/ BghiP
23 < t < 25	300	500	IP
24 < t < 40	300	444	COR

Tableau II-2 : Programmation des couples de longueurs d'ondes du spectrofluorimètre

Caractéristiques techniques CLHP / Spectrofluorimètre:

- Chromatographie Liquide Haute Performance (Spectra Physics SP 8800)
 - ✓ Colonne en phase inverse type Vydac 201 TP : silice greffée C18 (25 cm ;4,5 mm; 5 μ m)
 - ✓ Injecteur type Rhéodyne constitué d'une boucle de 10 μ L
 - ✓ Pompe SP 8800 ternaire
- Spectrofluorimètre (Perkin Elmer LC 240)
 - ✓ Cellule de 7 μ L en silice fondue
 - ✓ Lampe au Xénon (modèle NL 4653)
- Four à colonne à effet Peltier (Perkin Elmer Série 200)
- Logiciel d'acquisition et de traitement TOTAL CHROM (Perkin Elmer)

III.1.2 Quantification des HAP

Les HAP sont quantifiés par étalonnage interne. Le triphénylène (TRI) quasi absent dans l'atmosphère est utilisé comme étalon interne. Les réponses chromatographiques des

différents HAP sont déterminées par l'injection d'une solution de 16 standards, dont la composition est présentée en annexe II.2. L'étalonnage est réalisé en début et en fin d'analyse afin d'évaluer la dérive éventuelle des facteurs de réponses relatifs.

Les facteurs de réponses relatifs, FR_i , sont déterminés de la façon suivante :

$$FR_i = \frac{C_i}{A_i} \times \frac{A_{Tri}}{C_{Tri}}$$

Avec :

- C_i : Concentration en HAP i
- A_i : Aire du pic correspondant au HAP i
- C_{Tri} : Concentration en TRI
- A_{Tri} : Aire du pic correspondant au TRI

Chaque échantillon est séparé en deux fractions. La première fraction est analysée sans ajout de triphénylène, afin d'obtenir le chromatogramme de l'échantillon seul. A la seconde fraction est ajoutée une quantité connue de triphénylène (10 μ L d'une solution certifiée à 25 μ g/mL) avant l'analyse.

Deux exemples de chromatogramme obtenu pour la solution étalon et pour un échantillon réel sont présentés en annexe II.3.

Le calcul de la concentration de chaque HAP s'effectue comme suit :

- Masse M_i du HAP i :

$$M_i = FR_i \times \frac{A_i}{A_{Tri} - A_{TriEch}/d} \times C_{Tri} \times V_{reprise} \times d$$

Avec :

- FR_i : Facteur de Réponse relatif moyen calculé chaque jour d'analyse ;
- A_i : Aire du pic correspondant au HAP i ;
- A_{Tri} : Aire du pic correspondant au triphénylène ;
- A_{TriEch} : Aire du triphénylène dans la fraction sans ajout de triphénylène ;
- C_{Tri} : Concentration en triphénylène dans la solution analysée ;
- $V_{reprise}$: Volume dans lequel est repris l'extrait sec (200 μ L en général) ;
- d : facteur de dilution lié à l'ajout de triphénylène (Si on ajoute 10 μ L de TRI à 90 μ L de solution à analyser, le facteur d s'écrit : 100/90).

- Concentration atmosphérique C_i du HAP i :

$$C_i = \frac{M_i}{V_p}$$

Avec :

- V_p : Volume pompé.

Cette méthode nous permet de quantifier 14 HAP : Anthracène (ANT), Phénanthrène (PHE), Fluoranthène (FLA), Pyrène (PYR), Benzo(a)anthracène (BaA), Chrysène (CHR), Benzo(e)Pyrène (BeP), Benzo(b)Fluoranthène (BbF), Benzo(k)Fluoranthène (BkF), Dibenzo(ah)Anthracène (DBA), Benzo(a)Pyrène (BaP), Benzo(ghi)Pérylène (BgP), Indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP) et Coronène (COR).

III.1.3 Limites de quantification

Les limites de quantification sont établies en fixant une valeur seuil d'aire pour un pic. Cette valeur est fixée à 1000 unités arbitraire d'aire de pic et correspond approximativement à 5 fois le bruit de fond. En deçà de cette valeur, un pic n'est pas pris en compte. Le tableau II.3 présente les limites de quantification pour les différents HAP. Elles sont calculées à partir de 15 chromatogrammes correspondant à la campagne PO.V.A. été, en fixant la valeur d'aire de 1000 pour chaque HAP. Les valeurs reportées dans le tableau II.3 correspondent à la masse minimale injectable.

	Valeur moyenne de la masse minimale injectable (ng) n=15	déviati on standard
PHE	1,73	19%
ANT	0,12	17%
FLA	1,53	19%
PYR	0,60	21%
BaA	0,06	15%
CHR	0,25	9%
BeP	0,79	12%
BbF	0,17	11%
BkF	0,01	13%
BaP	0,08	6%
DBA	0,08	9%
BgP	0,12	10%
IP	0,34	8%
COR	0,16	12%

Tableau II-3 : Limite de détection pour l'analyse des HAP : Masse minimale injectable

La déviation standard, correspondant à l'écart type divisé par la moyenne effectuée sur les valeurs calculées, traduit la variabilité des facteurs de réponses et l'erreur commise par ajout de standard interne.

III.1.4 Incertitudes analytiques

III.1.4.1 Reproductibilité analytique et pertes au cours du protocole

Le caractère systématique ou aléatoire d'une erreur est lié à la notion de répétition des

mesures et il dépend des conditions dans lesquelles ces mesures ont été répétées. Le tableau II.4 regroupe les résultats des différentes manipulations effectuées afin de mieux appréhender les incertitudes du protocole analytique.

La reproductibilité de l'analyse peut, dans un premier temps, être abordée en s'intéressant à la variabilité des facteurs de réponses. Pour 6 injections successives de la solution de standards, la variance du facteur de réponse est faible, à l'exception du pyrène pour lequel la variance est de 0.08 (tableau II.4).

	Etude de reproductibilité Hoyau, 1997		Cette étude						
	FR standards (n=6)		Injection directe de S ₀ (n=4)			Injection de S ₀ après protocole d'extraction (n=10)			Pertes
	Moyenne	variance	C _{ID moy} (µg.mL ⁻¹)	EC	Dev. St.	C _{ext moy} (µg.mL ⁻¹)	EC	Dev. St.	(C _{ext moy} - C _{ID moy})/C _{ID moy}
PHE	1,90	0,009	0,502	0,03	7%	0,201	0,052	26%	-60%
ANT	0,14	0,001	0,477	0,06	12%	0,218	0,048	22%	-54%
FLA	1,42	0,02	0,962	0,08	8%	2,001	0,420	21%	108%
PYR	0,71	0,08	0,814	0,24	30%	5,809	2,033	35%	614%
BaA	0,06	<0,001	0,561	0,03	5%	0,483	0,043	9%	-14%
CHR	0,28	<0,001	0,585	0,04	6%	0,620	0,050	8%	6%
BbF	0,11	<0,001	1,012	0,01	1%	0,941	0,104	11%	-7%
BkF	0,02	<0,001	0,499	0,03	6%	0,479	0,048	10%	-4%
BaP	0,09	<0,001	0,602	0,03	5%	0,590	0,088	15%	-2%
DBA	nd	nd	1,087	0,01	1%	1,011	0,182	18%	-7%
BgP	0,19	0,002	1,324	0,12	9%	1,364	0,423	31%	3%
IP	0,32	0,006	0,464	0,01	3%	0,431	0,056	13%	-7%
COR	0,26	0,003	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

Tableau II-4 : Reproductibilité de la méthode de mesures des HAP : synthèse

Cette manipulation réalisée par Hoyau (1997) met en évidence la bonne reproductibilité de l'analyse, mais ne tient pas compte de l'incertitude liée au protocole analytique dans son ensemble.

Deux autres séries de manipulations ont donc été effectuées.

Tout d'abord, une solution de HAP (S₀) aux concentrations certifiées, ne contenant pas de TRI, a été préparée 4 fois, selon le même protocole que celui utilisé pour un échantillon (ie : ajout d'une quantité connue de TRI) afin d'appréhender la reproductibilité de l'analyse. Ces solutions ont été analysées successivement et les concentrations calculées comme décrit au paragraphe III.1.2. Les résultats sont présentés dans le tableau II.4. A l'exception du PYR, la dispersion des résultats autour de la valeur moyenne est faible (< 10%). L'analyse et la préparation de l'échantillon présente donc un bon niveau de confiance quant à sa reproductibilité.

Ensuite, afin de tester l'ensemble du protocole de l'extraction à l'analyse, un volume de 20 µL de la solution S₀ a été déposé sur 10 filtres. Le dépôt s'effectue délicatement en

couvrant au maximum la surface du filtre. Après séchage sous un léger flux d'azote, les filtres ont été extraits, traités et analysés dans les mêmes conditions que celles utilisées pour un échantillon réel. Les HAP comptant 4 cycles et plus présentent des déviations standards inférieures à 15 % à l'exception du PYR et du BgP pour lesquelles elles sont plus élevées (respectivement 35 et 31 %) (tableau II.4). Il apparaît donc une plus grande variabilité sur les résultats obtenus. La déviation standard reste cependant dans des marges tout à fait acceptables pour la majeure partie des HAP .

La comparaison de ces deux séries de manipulation permet d'avoir accès aux pertes subies au cours du protocole de préparation de l'échantillon (extraction, évaporation à sec). Les pertes sont calculées à l'aide du rapport $(C_{\text{ext moy}} - C_{\text{ID moy}})/C_{\text{ID moy}}$ où $C_{\text{ID moy}}$ et $C_{\text{ext moy}}$ sont les concentrations moyennes calculées pour un HAP respectivement par injection directe de S_0 et par injection après le protocole de traitement. Les pertes sont très faibles pour les HAP constitués de 4 cycles et plus (14 % pour le BaA à 2 % pour le BaP). Les valeurs positives, suggérant un gain, relevées pour le CHR et pour le BgP reflètent des pertes très faibles et le signe plus est la conséquence de la variabilité des mesures.

Les valeurs fortement positives rencontrées pour le FLA et pour le PYR indiquent très clairement une contamination. Cette contamination (manipulation d'une seringue habituellement utilisée par une autre équipe du laboratoire et travaillant sur le PYR notamment) a été identifiée et est postérieure aux analyses des campagnes POVA, ces tests ayant été effectués courant mai 2002.

Au regard de ces différents résultats, il apparaît une bonne reproductibilité des analyses et des pertes très limitées malgré un protocole de préparation long et constitué de nombreuses étapes sensibles.

III.1.4.2 Estimation de l'incertitude globale

Appréhender l'écart entre la valeur vraie et la concentration calculée est très complexe. Si l'incertitude purement analytique (extraction, préparation de l'échantillon et analyse) est bien cernée, la représentativité du prélèvement constitue une interrogation majeure. Comme nous l'avons vu précédemment, l'erreur commise au cours de l'échantillonnage est, à l'heure actuelle, très difficilement quantifiable, dépendant à la fois des conditions ambiantes et du composé étudié. Contrairement aux COV où l'utilisation de gaz étalons est possible, il est illusoire de générer un aérosol aux caractéristiques identiques à l'aérosol ambiant du fait de sa grande complexité.

L'incertitude de prélèvement ne peut être, à l'heure actuelle, qu'évaluée à partir des données de la littérature.

Ainsi nous prendrons comme erreur sur le prélèvement : 20 % pour le FLA, le PYR (les plus volatils) , 20 % le BaP (le plus réactif) et 10 % pour les autres HAP. Le PHE et

l'ANT ne seront pas quantifiés du fait de leur trop grande volatilité. Pour les HAP dont l'incertitude analytique n'a pas pu être calculée (BeP et COR), l'incertitude globale a été fixée à 25 %. Toutes ces valeurs ne sont que des estimations et sont donc soumises à caution.

Une campagne d'intercalibration avec l'INERIS (Institut National de REcherche sur les Transport et leur Sécurité) a eu lieu fin Juin 2002. Elle était accompagnée d'une série de tests destinés à mieux cerner la problématique du prélèvement. Les résultats de cette étude permettront une meilleure estimation des erreurs de mesure.

Les incertitudes globales estimées sont présentées dans le tableau II.5.

	<i>Estimation de l'incertitude globale</i>
FLA	41 %
PYR	55 %
BaA	19 %
CHR	18 %
BeP	25 %
BbF	21%
BkF	20 %
BaP	35 %
DBA	28 %
BgP	41 %
IP	23 %
COR	25 %

Tableau II-5 : Estimation de l'erreur globale sur l'analyse des HAP

III.2 Analyse de la MOP

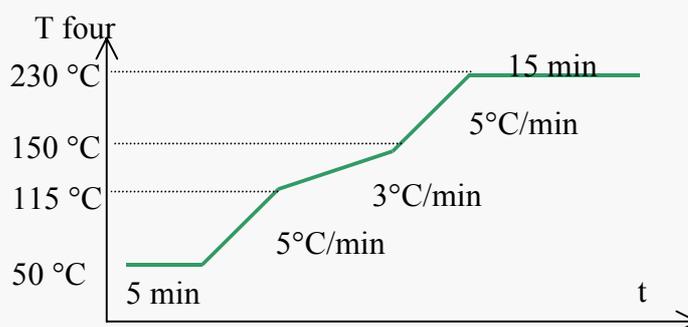
III.2.1 Principe et conditions opératoires

Les deux extraits (fraction polaire et fraction apolaire) sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la détection et l'identification des composés ainsi séparés sont réalisées par spectrométrie de masse (SM).

La spectrométrie de masse permet de recueillir des informations sur la nature, la composition et la structure des espèces présentes. Couplée à un chromatographe (en phase liquide ou gazeuse), elle permet d'étudier des mélanges complexes à l'état de traces (quelques nanogrammes de mélange). Il s'agit d'un outil d'identification très puissant dès lors que l'on ne connaît pas la composition de l'échantillon injecté. Il est, à ce titre, très couramment utilisé pour des échantillons environnementaux.

Caractéristiques techniques et paramètres analytiques CPG/SM:

- Chromatographie gazeuse (Agilent série 6890) avec passeur d'échantillons (Agilent série 7683) : Volume injecté : 1 μ L
 - ✓ Colonne capillaire : CP-Sil 5 CB/MS (50m*0.32 mm ; épaisseur film : 0,4 μ m)
 - ✓ Gaz vecteur He ; débit de sortie de colonne : 1 mL
 - ✓ Split ratio : 1/2 pour fraction polaire et 1/10 pour fraction apolaire
 - ✓ Température injecteur : 200 °C
 - ✓ Température ligne de transfert : 280°C
 - ✓ Programmation de température du four :



- Spectromètre de masse quadripolaire (Agilent série 5973) utilisé en EI+
 - ✓ Energie d'ionisation : 70 eV
 - ✓ Température de la source : 230 °C
 - ✓ Température quadripole : 150°C
 - ✓ Intensité de la source :
 - ✓ Balayage de masse : 15 à 650 uma
 - ✓ Fréquence de balayage (scan) : 2,35 s⁻¹
- Logiciel d'acquisition et de traitement MSD ChemStation (Agilent)

Le principe de la spectrométrie de masse est le suivant :

un composé organique introduit dans le spectromètre de masse est ionisé par bombardement électronique à 70 eV (énergie standard d'ionisation), l'énergie d'ionisation moyenne d'un composé organique étant de l'ordre de 10-15 eV. Les ions ainsi obtenus sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) par l'application d'un champ magnétique et/ou électrique, puis collectés par un détecteur. L'ion moléculaire, s'il est

détecté, permet la détermination de la masse moléculaire du composé. Les ruptures des liaisons chimiques au sein de l'ion moléculaire conduisent à la formation d'ions fragments caractéristiques, puisque ces cassures ne se font pas au hasard mais selon des mécanismes bien déterminés.

L'ensemble de ces ions fragments constitue le spectre de masse dont la lecture permet l'identification de la molécule. L'ionisation par impact électronique est le seul procédé qui conduit à des spectres reproductibles. Cette reproductibilité permet l'utilisation de banques de spectres (spectrothèque) et donc l'identification des composés constitutifs d'un échantillon.

Les caractéristiques techniques complètes du couplage GC/MS utilisé ainsi que les conditions opératoires sont détaillées ci contre.

Le programme de température du four de la colonne a été optimisé, lors d'une étude préalable, à l'aide d'un couplage CPG/FID, équipé de la même colonne que celle utilisée pour le couplage CPG/SM, à partir de 65 standards regroupés dans 4 solutions différentes.

- Solution standard **MOP I** : Alcanes, Alcènes, Alcools, Cétones, Aldéhydes et des composés divers ;
- Solution standard **MOP II** : acides carboxyliques et esters
- Solutions standard **MOP III** : les composés identifiés ou supposés comme issus de l'oxydation atmosphérique des BTEX et terpènes (nopinone, acide cis-pinonique, acide pinique, crésol, phénol, etc...)
- Solution standard **MOP IV** : composés identifiés comme issus de la combustion de bois (vanillin, acetovanillone, guaiacol ...)

Les compositions exactes de ces solutions de standards sont présentées en annexe II.4.

L'analyse globale d'un échantillon est réalisée en injectant séparément les fractions polaire et apolaire issues de l'extraction du filtre.

La figure II.2 montre un exemple des deux chromatogrammes obtenus par cette méthode pour un échantillon collecté à Orelle le 24/08/00.

Le nombre de pics est élevé dans les deux fractions : entre 100 à 150 sur les chromatogrammes de la fraction polaire et entre 200 et 250 sur les chromatogrammes de la fraction apolaire. Cependant, peu de composés se retrouvent sur les deux fractions à l'exception de certains esters et alcanes légers.

III.2.2 Identification des composés

Chaque pic chromatographique est étudié individuellement afin de tenter d'identifier le composé auquel il correspond. L'outil principal d'identification est la spectrothèque NIST 98. Cette base de données recense les spectres de masse de 107 886 composés. Pour chaque

spectre de masse une liste de 10 composés classés par coefficient de ressemblance est proposée. Le coefficient de ressemblance est compris entre 0 et 100 % (100 % exprimant l'identité entre le spectre inconnu et le spectre de la base).

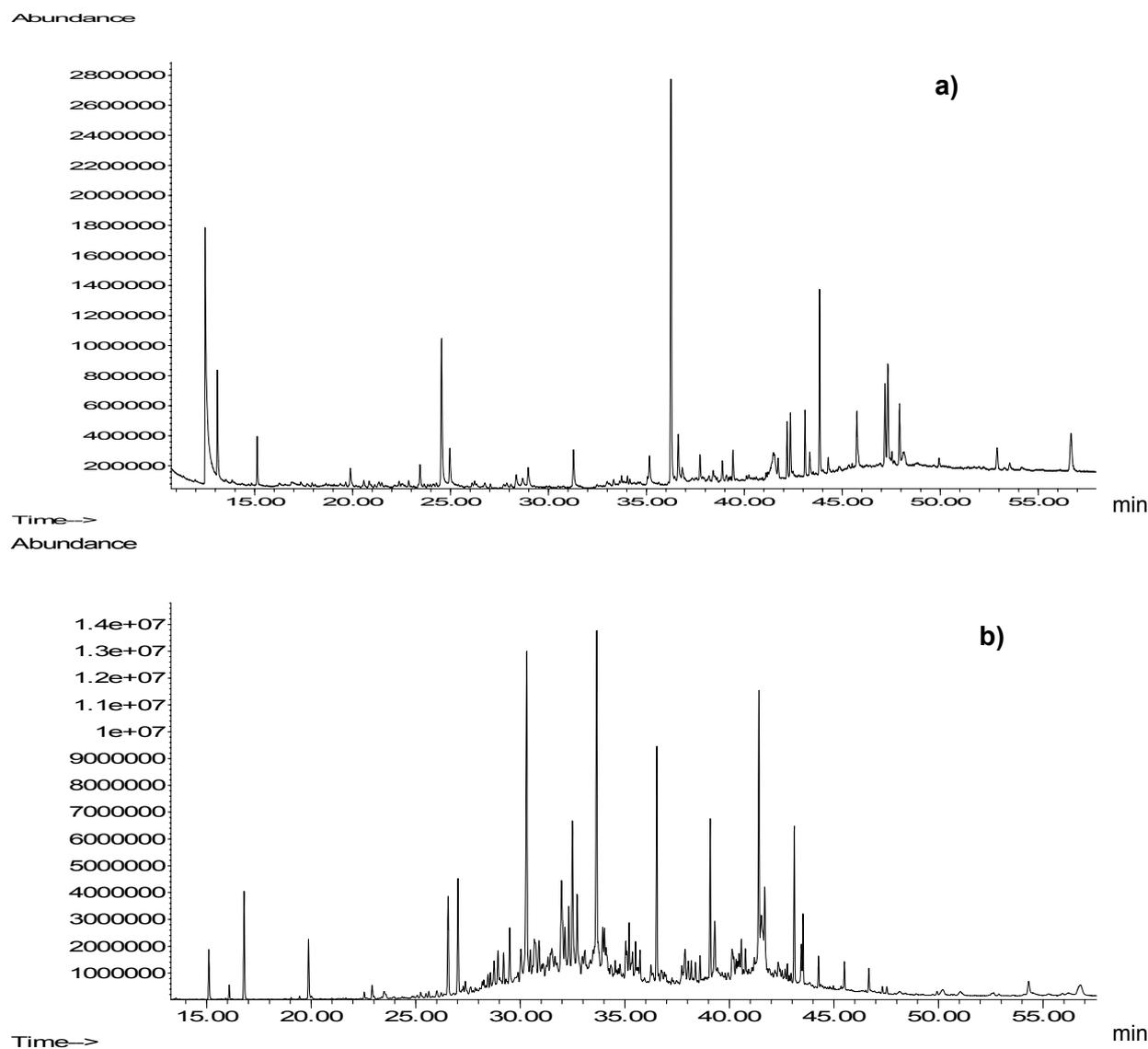


Figure II-2 : Chromatogrammes obtenus pour un échantillon (Orelle, 24/08/00 : été) ;

a) fraction polaire b) fraction apolaire

Toutefois, ce coefficient, aussi élevé soit-il, ne peut pas être utilisé comme seul critère d'identification car il est totalement indépendant des conditions chromatographiques. Ainsi la base peut proposer certains composés avec un fort coefficient de ressemblance, alors que ces composés ne peuvent être élués au temps de rétention où ils apparaissent. Afin de contraindre l'identification, le temps de rétention du pic étudié est comparé à ceux des standards décrits au § II.2.1. Cette étude permet d'obtenir des informations sur le nombre d'atomes de carbone du composé inconnu en faisant des hypothèses sur sa nature (alcane, alcène, esters...). Ces informations sont ensuite utilisées conjointement avec les propositions faites par la base.

Le critère du temps de rétention est ici plus un critère de vérification que d'identification à proprement parler.

Une fois le composé identifié, il faut s'assurer qu'il ne s'agit pas d'une impureté. Pour cela, des blancs solvants et blancs filtres ont été réalisés.

- ✓ Les blancs solvants : injection directe des solvants utilisés pour l'extraction des échantillons et la reprise des extraits secs.
- ✓ Les blancs filtres : filtres ayant subi le même protocole de nettoyage, de conditionnement et le même « parcours » que les filtres utilisés pour l'échantillonnage. Un blanc filtre a été réalisé par site et par campagne de prélèvement.

Problème des blancs filtres :

Si les blancs solvants et la fraction polaire des blancs filtres (annexe II.5) sont très satisfaisants, il n'en a pas été de même pour la fraction apolaire des blancs filtres. La figure II.3 représente le chromatogramme du blanc filtre, fraction apolaire, réalisé à Orelle lors la campagne d'été. Ce blanc correspond à l'échantillon illustré sur la figure II. 2.

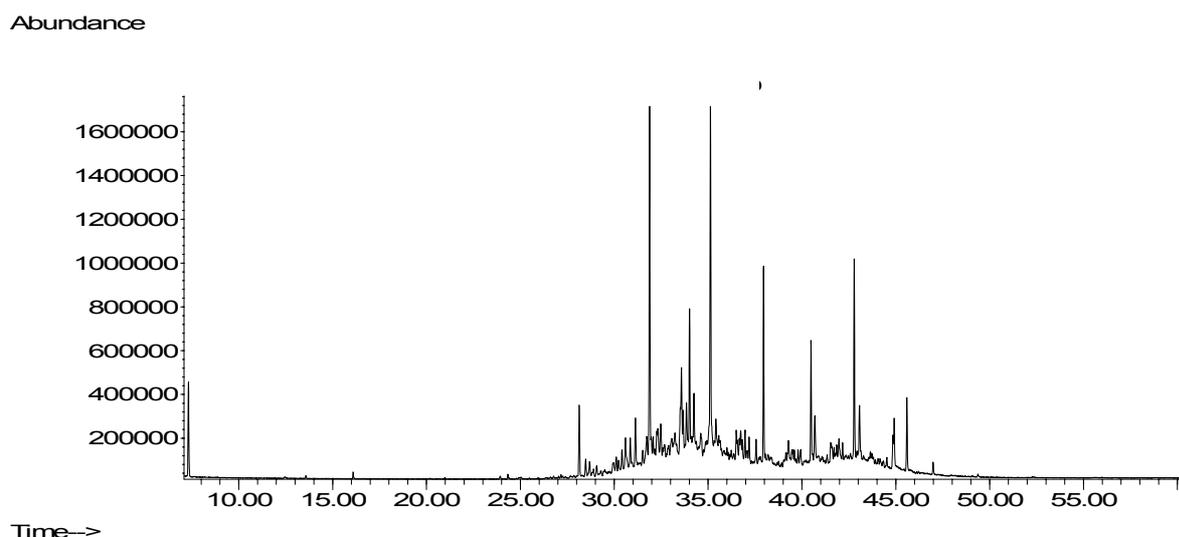


Figure II-3 : Blanc filtre Orelle été : fraction apolaire

Qualitativement, près de 70 % des composés sont présents à la fois sur le filtre non chargé et dans l'échantillon. Cette constatation pose un problème majeur sur la validité des résultats. Cependant quantitativement, l'abondance des pics est beaucoup plus faible dans le blanc que dans l'échantillon. Cette remarque est généralisable à l'ensemble des sites et des campagnes de prélèvement. De plus, les abondances des composés sont similaires sur tous les blancs effectués.

L'origine de cette contamination demeure mystérieuse d'autant que ce protocole, dans sa globalité même si il a subi des modifications, est utilisé au laboratoire depuis une dizaine d'années et qu'il n'a jamais été mentionné de problèmes majeurs sur les blancs filtres. La nature du filtre ne semble pas en cause, du fait de la trop grande ressemblance qualitative

entre les chromatogrammes du blanc et de l'échantillon atmosphérique. De plus l'attaque du filtre (Téflon sur fibre de borosilicate) par les solvants n'aboutirait pas, *a priori*, à une matrice organique aussi complexe et, si tel était le cas, les abondances seraient identiques sur les blancs et sur les échantillons. L'hypothèse la plus probable, est que cette contamination est liée à l'absorption par les solvants, au cours du processus d'extraction (16h), des composés présents dans l'atmosphère du laboratoire. Cette hypothèse semble être confirmée par un blanc réalisé sur un « morceau » de dénudeur uniquement constitué de verre et de silicate, où est apparu le même type de contamination. Des manipulations complémentaires sont néanmoins nécessaires.

Lors de l'analyse d'un échantillon, les composés dont l'abondance du pic était inférieure à 2 fois celle trouvée dans le blanc ont été rejetés.

Un composé est donc considéré comme identifié avec certitude si et seulement si les trois critères suivants sont vérifiés :

- **Critère 1** : l'abondance de son pic chromatographique est supérieure à 100000 (2 fois le bruit de fond) et supérieure à 2 fois l'abondance du pic présent dans le blanc (si il y a lieu) ;
- **Critère 2** : le coefficient de ressemblance donné par la base de spectres NIST est supérieur à 60 % ;
- **Critère 3** : le temps de rétention est conforme aux conditions chromatographiques.

Le critère 3 est le plus contraignant car il rend difficile l'identification de composés présentant plusieurs fonctions chimiques. Il est néanmoins nécessaire à la qualité de l'identification.

Sur la base de ces critères entre 50 et 120 composés ont pu être identifiés par échantillon.

III.2.3 Approche quantitative de la MOP

III.2.3.1 Principe

L'approche quantitative de la MOP a été réalisée par la méthode d'étalonnage interne. Cette méthode permet de s'affranchir des éventuelles fluctuations de la réponse du détecteur et de la quantité injectée, même si l'utilisation d'un passeur d'échantillons rend très reproductible le volume injecté. Les étalons internes choisis sont le 3-octanone et le phényldodécane.

Le choix de ces étalons est justifié par les éléments suivants:

- ils ne sont pas détectés dans les échantillons environnementaux ;
- ils ne sont jamais coélus avec un composé de l'extrait à analyser. Le temps de

rétenion de la 3-octanone est 16,1 min et celui du phenyldodécane est 44,5 min. Ils se situent donc en début et en fin de chromatogramme ;

- ils présentent des natures chimiques bien différenciées.

Les échantillons sont préparés selon le protocole suivant : 80 μL des 100 μL d'échantillon (volume après reprise de l'extrait sec) sont prélevés et déposés dans des piluliers inactiniques munis d'insert en verre de 200 μL . Aux 80 μL d'échantillon, sont ajoutés 10 μL de chaque standard interne préparé dans le même mélange de solvants que celui de l'échantillon à analyser. Tous les volumes sont prélevés au moyen de micro seringues.

Le même protocole est utilisé pour la préparation des solutions de standards.

Au cours d'une séquence d'analyse, chaque solution de standards est injectée 2 fois, en début et en fin de séquence.

Les composés quantifiés sont ceux qui ont pu être identifiés sur la quasi totalité des échantillons et dont le facteur de réponse est directement accessible par la présence du composé dans les solutions de standards. Pour ceux qui n'étaient pas présents dans les solutions de standards, la valeur de leur facteur de réponse a été estimée soit à l'aide d'un composé de substitution, à la nature chimique proche, soit par extrapolation de relations empiriques établies sur une famille de composés présents dans les standards. Par exemple les alcanes présentent une relation linéaire entre le nombre d'atomes de carbone et leur facteur de réponse. Pour les esters, les facteurs de réponses relatifs étaient tous similaires ($1,54 \pm 0,05$; $1,61 \pm 0,06$ et $1,58 \pm 0,08$ respectivement pour le décanoate de méthyle, le dodécanoate de méthyle et l'hexadécanoate de méthyle). Ainsi un facteur de réponse relatif moyen a été appliqué aux autres esters méthylés identifiés.

Par cette méthode, ont pu être quantifiés tous les alcanes linéaires et les alcanes méthylés, les esters, certains alcènes, la nopinone, et certains composés identifiés comme émis par les feux de bois (vanillin, guaiacol, coniferylaldéhyde...)

La méthode de calcul des concentrations est analogue à celle utilisée pour les HAP.

III.2.3.2 Reproductibilité analytique et pertes au cours du protocole

Afin de tester la reproductibilité du protocole et estimer les pertes, la manipulation réalisée pour les HAP a été reproduite pour l'analyse quantitative de la MOP.

200 μL de chaque solution de standard ont été déposés sur 4 filtres différents. Après séchage, les filtres ont été extraits et analysés suivant le protocole d'un échantillon classique.

Cette manipulation a été réalisée deux fois. Une première série en Novembre 2001 et une seconde série en Juin 2002.

L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau II.6.

Pour les composés correctement analysés avec la méthode décrite ci dessus, les résultats sont très cohérents pour ces deux expériences. Les déviations standards sont comprises entre 2 et 6 % pour les alcanes, entre 1 et 11 % pour les esters, entre 4 et 34 % pour les cétones, entre 16 et 19 % pour les alcènes et entre 2 et 26 % pour les composés indicateurs de feux (MOP IV). Enfin pour les composés du standard MOP III (produits d'oxydation des BTEX et terpènes), seule la nopinone est analysée avec une bonne reproductibilité (13 %).

Si la reproductibilité des analyses apparaît comme très correcte il n'en est pas de même pour les pertes subies au cours du protocole d'extraction et de reconcentration. Ces pertes sont globalement comprises entre 12 et 100% et dépendent à la fois des familles chimiques considérées et de la tension de vapeur des composés.

Les composés les plus volatils, comme le benzoate de méthyle, le 2-ethylhexanal, le benzaldéhyde, le phénol (...), subissent approximativement 100% de pertes.

Pour les alcanes, les esters et les alcènes, les pertes sont respectivement comprises entre 18 et 25 %, entre 40 et 76 % et entre 52 et 55 %. Au sein de chacun de ces groupes, les pertes sont plus fortes pour les composés de faible masse moléculaire donc pour les composés les plus volatils. A masse moléculaire équivalente, les alcènes subissent des pertes plus importantes que les alcanes, en raison, peut-être, de leur plus grande réactivité conduisant à des transformations lors du processus d'extraction. Néanmoins, il n'a pas été identifié de composés secondaires.

Pour la nopinone les pertes sont de 45 %. Elles sont comprises entre 47 et 91 % pour les indicateurs de feux.

Ces résultats impliquent que seules des concentrations atmosphériques relativement élevées pourront être estimées. Une réelle quantification de ces composés semble encore assez difficile.

Enfin cette méthode analytique ne permet pas de quantifier les alcools, les acides carboxyliques et la plupart des aldéhydes. Lors de la mise au point de la programmation en température du four, ces différents composés présentaient de bonnes réponses chromatographiques sur le couplage GPG/FID, réponses qui n'ont pas été retrouvées sur le couplage CPG/SM. Ce phénomène semble lié au vide poussé existant en sortie de colonne du couplage CPG/SM, modifiant sensiblement les conditions de séparation pour ces composés et accélérant le processus de dénaturation de la phase stationnaire. Ceci est bien mis en évidence au regard des résultats regroupés dans le tableau II.6, pour les composés comme le phénol, le m-crésol, l'iso et le phthaldialdéhyde. Ils ont pu être quantifiés lors de l'expérience menée

courant Novembre 2002 (a) , mais n'ont pas pu l'être lors de l'expérience menée en Juin 2002 (b).

		Masse déposée sur filtre (μg)	m (μg) (a)	m (μg) (b)	moy. 2 séries	Deviation std.	pertes
MOP I	2-ethyl-hexanal	28,3	<dl ^(c)	<dl	<dl	nd ^(d)	-100%
	Propyl-benzène	31,8	<dl	<dl	<dl	nd	-100%
	2-Octanone	24,4	5,6	4,2	4,9	20%	-80%
	Octanal	25,6	3,8	3,3	3,6	11%	-86%
	2-dodécane	34,8	14,1	14,9	14,5	4%	-58%
	Tertradécène	32,8	16,3	12,9	14,6	16%	-55%
	Tetradécane	42,4	31,4	32,3	31,9	2%	-25%
	Hexadécane	34,8	27,3	29,5	28,4	5%	-18%
	Atrazine	16,2	11,2	10,3	10,8	6%	-34%
	2-hexadécane	22,0	16,6	17,8	17,2	5%	-22%
	Octadécène	38,6	21,2	16,1	18,7	19%	-52%
	Nonadécane	38,6	30,0	32,6	31,3	6%	-19%
	Hexadecyl-bromide	25,8	22,6	22,9	22,7	1%	-12%
10-nonadécane	35,8	27,2	27,9	27,6	2%	-23%	
MOP II	Benzoate de méthyle	50,2	<dl	<dl	<dl	nd	-100%
	Acide cyclohexanoïque	109,2	28,3	24,2	26,3	11%	-76%
	Décanoate de méthyle	31,4	11,1	12,3	11,7	7%	-63%
	Dodécanoate de méthyle	40,0	17,1	17,2	17,1	1%	-57%
	Hexadécanoate de méthyle	27,2	16,0	16,8	16,4	3%	-40%
MOP III	Benzaldéhyde	33,6	<dl	<dl	<dl	nd	-100%
	Phénol	34,8	2,4	<dl	1,2	141%	-97%
	o-crésol	14,6	1,2	0,2	0,7	107%	-95%
	Acétophénone	38,0	0,5	0,9	0,7	34%	-98%
	m-crésol	26,6	5,5	dl	2,8	141%	-90%
	Nopinone	6,7	3,4	4,0	3,7	13%	-45%
	2-ethyl phenol	30,0	4,5	0,4	2,4	120%	-92%
	4-ethyl phenol	16,4	4,7	0,8	2,8	100%	-83%
	Isophthaldialdéhyde	31,6	8,6	<dl	4,3	141%	-86%
Phthaldialdéhyde	63,4	10,3	<dl	5,2	141%	-92%	
MOP IV	Guaiacol	44,6	4,9	3,4	4,1	26%	-91%
	Syringol	43,2	23,2	22,5	22,9	2%	-47%
	Vanilin	38,8	12,4	13,0	12,7	3%	-67%
	Acétovanillone	48,2	18,4	16,2	17,3	9%	-64%
	Syringaldéhyde	31,2	3,2	4,4	3,8	23%	-88%
	Acétosyringone	69,8	5,8	6,8	6,3	12%	-91%
	Coniferylaldéhyde	74,8	16,4	15,1	15,7	6%	-79%

Tableau II-6 : Pertes et reproductibilité : méthode quantitative de la MOP

(a) manipulation réalisée en Novembre 2001 ; (b) manipulation réalisée en Juin 2002

(c) Sous limite de détection ; (d) Non déterminé

Compte-tenu de l'intérêt géochimique des alcools, des composés carbonylés et surtout des acides, une stratégie d'analyse différente a été envisagée pour ces familles chimiques.

Cette stratégie est basée sur une méthode de double dérivatisation des fonctions carbonyles d'une part, et des fonctions hydroxyles et carboxyles d'autre part, par greffage de groupements à haut poids moléculaire. Cette méthode dont l'optimisation est en cours, n'a pu être employée sur les échantillons collectés au cours des campagnes d'été 2000 et d'hiver 2001 du programme POVA. Elle est décrite dans la partie « perspectives » du manuscrit (Chapitre IV)

En conclusion, la méthode de quantification des composés constituant la MOP présentée ici, apparaît comme assez reproductible et présente un niveau de fiabilité acceptable pour la plupart des familles chimiques. Cependant cette méthode souffre d'un certain nombre d'artefacts et il conviendra, à l'avenir, de porter une attention particulière à l'extraction des filtres afin d'améliorer les blancs et de limiter les pertes.

Chapitre III

Résultats et discussions

Objectifs généraux et organisation de la discussion

Malgré les efforts entrepris par la communauté scientifique au cours de ces 20 dernières années, la fraction organique de l'aérosol demeure encore mal connue comparée à la fraction inorganique, à l'image des sulfates. Le principal objectif de notre étude s'inscrit donc dans l'optique d'une meilleure compréhension de la fraction organique et de ses interactions avec le système atmosphérique. Il s'agira concrètement de caractériser le plus complètement possible, dans les limites de la démarche analytique mise en place, la fraction carbonée de l'aérosol dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne et pour chaque saison.

Afin de mener au mieux cette étude, il est nécessaire de distinguer deux catégories dans l'ensemble des résultats obtenus sur la fraction organique de l'aérosol :

- la première catégorie est constituée des composés bien décrits dans la littérature et apportant une information, soit sur les sources, soit sur l'état d'oxydation et dont la mesure présente un bon niveau de confiance. Elle regroupe les HAP ainsi que certaines composantes minoritaires de la MOP comme les indicateurs de feux et la nopinone ;
- la seconde catégorie est construite autour de composés peu décrits dans la littérature ou dont la fiabilité sur le résultat est incertaine en raison principalement des problèmes rencontrés sur les blancs filtres de la fraction apolaire. Cette seconde catégorie est constituée des composantes majoritaires de la MOP (alcanes, esters..).

Les résultats seront donc discutés en deux parties. La première partie s'appuiera sur la première catégorie de composés et sur différentes données recueillies au cours des campagnes intensives POVA. Nous tenterons ainsi d'établir des relations entre la composition chimique de la fraction organique, les sources, les paramètres météorologiques et les processus de dégradation et de transport. Dans la seconde partie de la discussion, nous nous intéresserons à la spéciation quantitative de la MOP, et étudierons plus particulièrement certaines familles comme les alcanes et les esters. Les relations préalablement mises en évidence seront également confrontées aux résultats obtenus sur la Matière Organique Particulaire.

Partie I

Caractéristiques de l'aérosol carboné dans les vallées de Chamonix et de la
Maurienne :
sources et évolutions physico-chimiques

Chapitre III, Partie I

Caractéristiques de l'aérosol carboné dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne :

sources et évolutions physico-chimiques

I Introduction

L'objectif de cette première partie est donc de détailler, de façon la plus exhaustive possible, les caractéristiques de l'aérosol échantillonné au cours des campagnes intensives P.O.V.A.

Cette étude doit permettre de déterminer les sources et l'évolution de l'aérosol dans ces deux vallées. Ainsi les influences du trafic routier, du chauffage domestique, de la photochimie et celles des mécanismes de dispersion sur le devenir des particules atmosphériques seront plus particulièrement détaillées.

L'étude de l'aérosol sera essentiellement étayée par les données concernant les HAP car l'information géochimique contenue dans ces composés est riche et correctement maîtrisée. Mais cette information ne permet pas de décrire complètement l'aérosol. La discussion menée sur les résultats obtenus pour les HAP sera contrainte et complétée par les résultats acquis par les différentes équipes du groupe POVA. Seront donc également prises en compte les valeurs obtenues sur :

- Les PM₁₀, NO_x, O₃, température : données recueillies par Air de l'Ain et des Pays de Savoie (Air-APS);
- La fraction organique (acide formique, acétique,...) et inorganique soluble de l'aérosol (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Na⁺,...): données recueillies par le LGGE « Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement »;
- Les COV (BTEX, mono-terpènes, ...) : données recueillies par le GRECA «Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique » ;

Les résultats relatifs à certaines composantes minoritaires de la MOP comme la nopinone et les indicateurs de feux de bois seront également discutés. A l'heure actuelle, très peu d'études ont été menées sur ces composés en atmosphère réelle.

Dans un premier temps, chaque campagne sera étudiée en détail avant de s'intéresser aux variations saisonnières. Enfin, deux approches alternatives à l'interprétation plus classique des résultats seront développées : l'étude du rapport HAP/EC et celle de la technique du bilan de matière pour la quantification des influences relatives des différentes sources. La validité de l'information fournie par ces deux approches ainsi que leurs limitations seront discutées.

II Campagne d'été 2000

La campagne intensive d'été s'est déroulée du 14 au 21 août 2000 dans la vallée de Chamonix et du 22 au 30 août dans la vallée de la Maurienne.

II.1 Situation météorologique générale

II.1.1 Evolutions des températures et précipitations

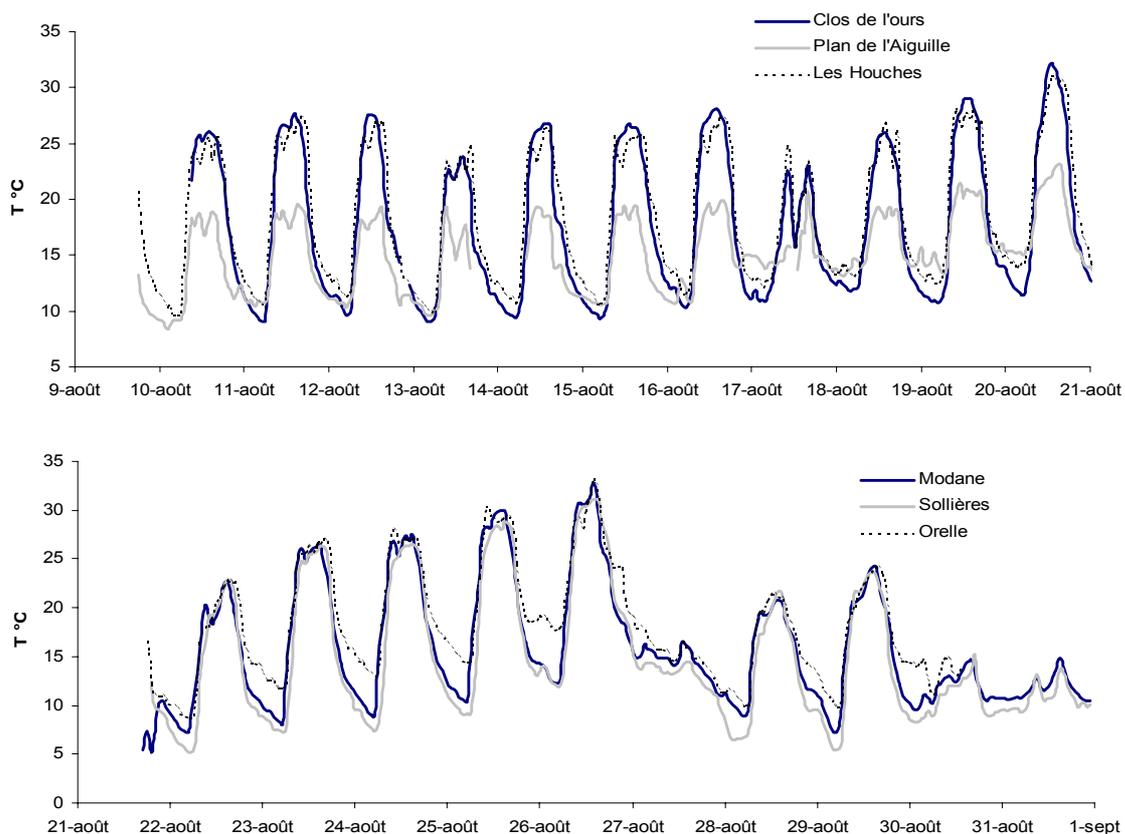


Figure III-1 : Evolutions des températures sur les deux vallées : été

La figure III.1 présente l'évolution de la température sur les différents sites de la campagne P.O.V.A. Ces mesures de températures proviennent des cabines instrumentées par l'Air-APS.

Pour la vallée de Chamonix, les cycles journaliers sont très marqués avec une amplitude de l'ordre de 15 °C entre les périodes diurnes et nocturnes sur les sites de fonds de vallées (Les Houches et le Clos de l'Ours). On constate, de plus, une grande similitude entre ces deux sites. Le site du Plan de l'Aiguille présente également un cycle journalier bien marqué mais de plus faible amplitude (7-8°C). On ne remarque pas de perturbations de ces cycles sur l'ensemble de la campagne de mesures, à l'exception toutefois du 17 août.

Dans la vallée de la Maurienne, les cycles journaliers sont également bien marqués pendant la première partie de la campagne (jusqu'au 26 août) avec une sensible augmentation des valeurs moyennes entre le 22 et le 26 août. L'amplitude des cycles n'est pas identique sur l'ensemble de la vallée. Elle augmente quand on remonte la vallée (de Orelle à Sollières). Si les maxima diurnes sont similaires dans toute la vallée, les minima nocturnes sont plus élevés sur les sites en aval.

Peu de précipitations sont intervenues au cours de la campagne d'été. La période de prélèvements à Chamonix est essentiellement marquée par deux orages : le 14/08 et le 17/08. Quelques périodes de pluie fine ont également été observées le 16/08, le 17/08 et le 20/08. Ces dernières étaient de faible intensité et de courte durée. La perturbation du cycle journalier de température, intervenue le 17/08, à Chamonix est liée à l'orage violent qui a eu lieu ce jour là.

Dans la vallée de la Maurienne aucune précipitation n'est intervenue, à l'exception d'une faible chute de pluie le 22/08.

II.1.2 Circulation des masses d'air

Un profileur de vent (Société Degreanne SA), a été installé en Maurienne et à Chamonix, respectivement à Modane et au Clos de l'Ours. Cet appareil permet d'obtenir en temps réel les profils, à la verticale du site de mesure, de la vitesse et de la direction du vent ainsi que sa vitesse verticale.

La figure III.2 représente les directions des vents sur les deux sites au cours des périodes de prélèvements.

Les deux vallées de l'étude sont globalement orientées Sud-Ouest / Nord-Est au niveau des sites de mesures (environ 45°). La figure met clairement en évidence les phénomènes de brises de vallées avec l'air remontant la vallée dès la fin de matinée jusqu'au coucher du soleil (en vert sur les figures, soit environ 225°), et descendant la vallée la nuit (violet/rose ; 45°). Ces cycles sont très bien marqués pour les deux vallées. La couche intéressée par ces cycles est de l'ordre de 1500 et 2500 m au dessus du sol mais varie en fonction des jours. Elle semble globalement plus haute en Maurienne.

Pour la vallée de Chamonix où un site était instrumenté au Plan de l'Aiguille (2430 m, soit environ 1400 m au-dessus de Chamonix) cette hauteur de couche est intéressante. Même s'il ne s'agit pas à proprement parlé de couche limite, cette zone où aucun cisaillement de vent n'est observé peut laisser supposer un brassage des polluants et un transfert vers les hautes altitudes. D'autant plus que le rapport signal/bruit des données du profileur de vent, permettant la visualisation de la couche limite, ne met en évidence aucun développement de cette dernière.

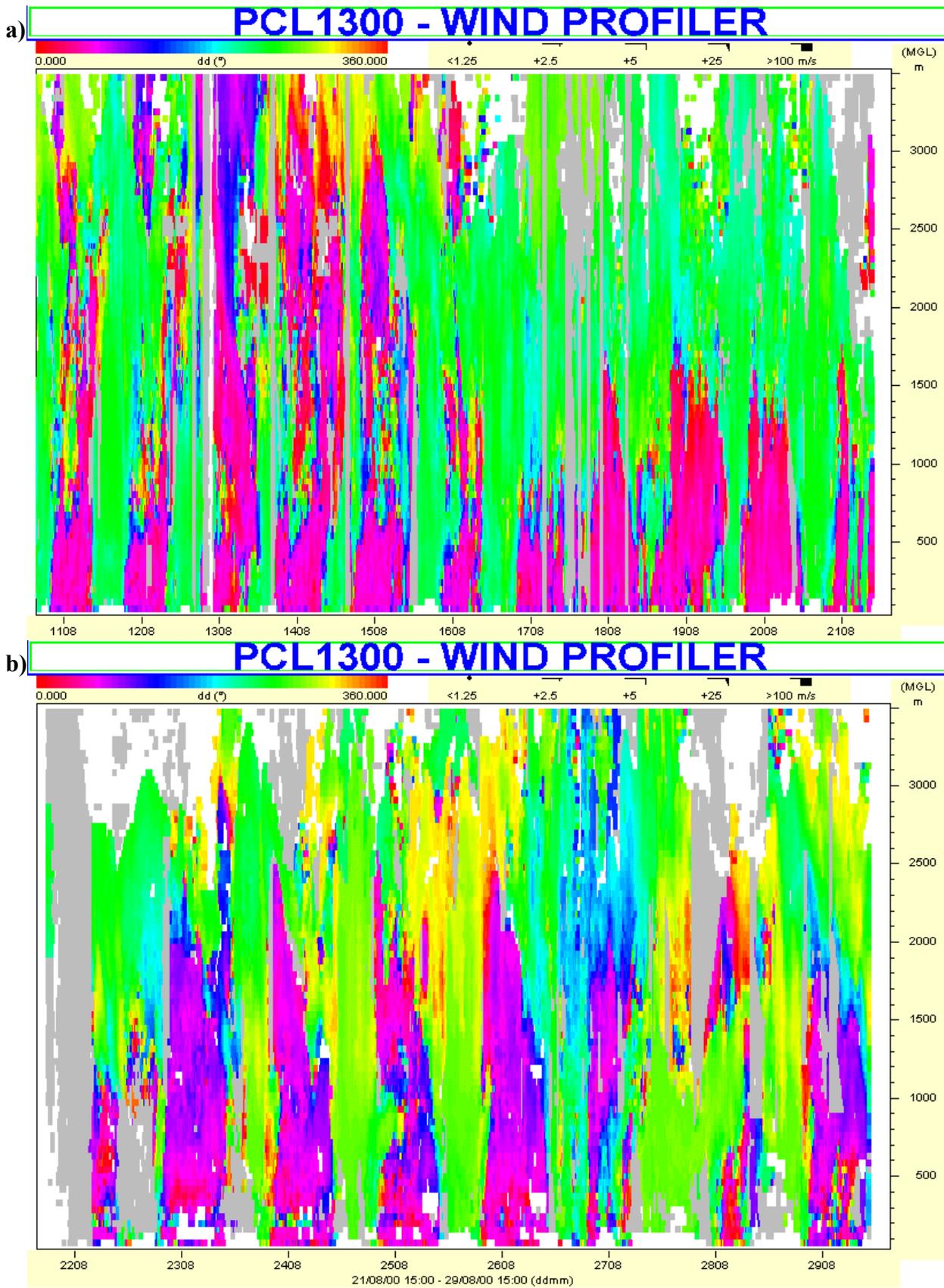


Figure III-2 : Représentation des orientations du vent (Profileur de vent) : a) Chamonix ; b) Modane)

L'influence des brises de pente n'est pas clairement mise en évidence par les représentations de la figure III.2. Elles ont cependant été observées sur le terrain au moment des basculements de vent.

La période de prélèvement en Maurienne est caractérisée par un épisode particulier, les 26 et 27 août, pour lesquels on observe un important flux de Sud (bleu turquoise/ bleu ; environ 180°) dans les hautes couches (2000-3000 au dessus du sol) et descendant jusqu'au sol. Cet épisode correspond à une arrivée de masses d'air d'origine saharienne chargées de poussières désertiques. Dans la suite de ce rapport, cet événement sera nommé « épisode saharien ». Une image satellite datant du 25/08/2000 mettant en évidence cet épisode est présentée en annexe III.1. Cet apport atmosphérique s'est accompagné d'une perturbation du cycle de températures (figure III.1).

II.1.3 Synthèse sur les conditions météorologiques

La campagne de prélèvement d'été est caractérisée par une situation météorologique stable. Elle ne présente que peu d'évènements particuliers, à l'exception de l'épisode saharien. Les données chimiques obtenues au cours de cette campagne de prélèvements semblent donc, *a priori*, représentatives des situations présentant la plus grande occurrence dans chaque vallée en période estivale.

II.2 Caractéristiques générales de l'aérosol

II.2.1 Concentrations totales en HAP

La concentration totale en HAP, appelée Σ , correspond à la somme des concentrations individuelles des 11 HAP suivants : FLA, PYR, BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, BgP, IP et COR.

Pour l'étude des HAP, les préleveurs ont été installés en zone péri urbaine à Chamonix (Le Clos de l'Ours) et à Modane (Gymnase). Les prélèvements ont été d'une durée de 24 h selon le rythme (8h-8h). Les résultats obtenus pour les HAP au cours de la campagne d'été sont rassemblées en annexe III.2.

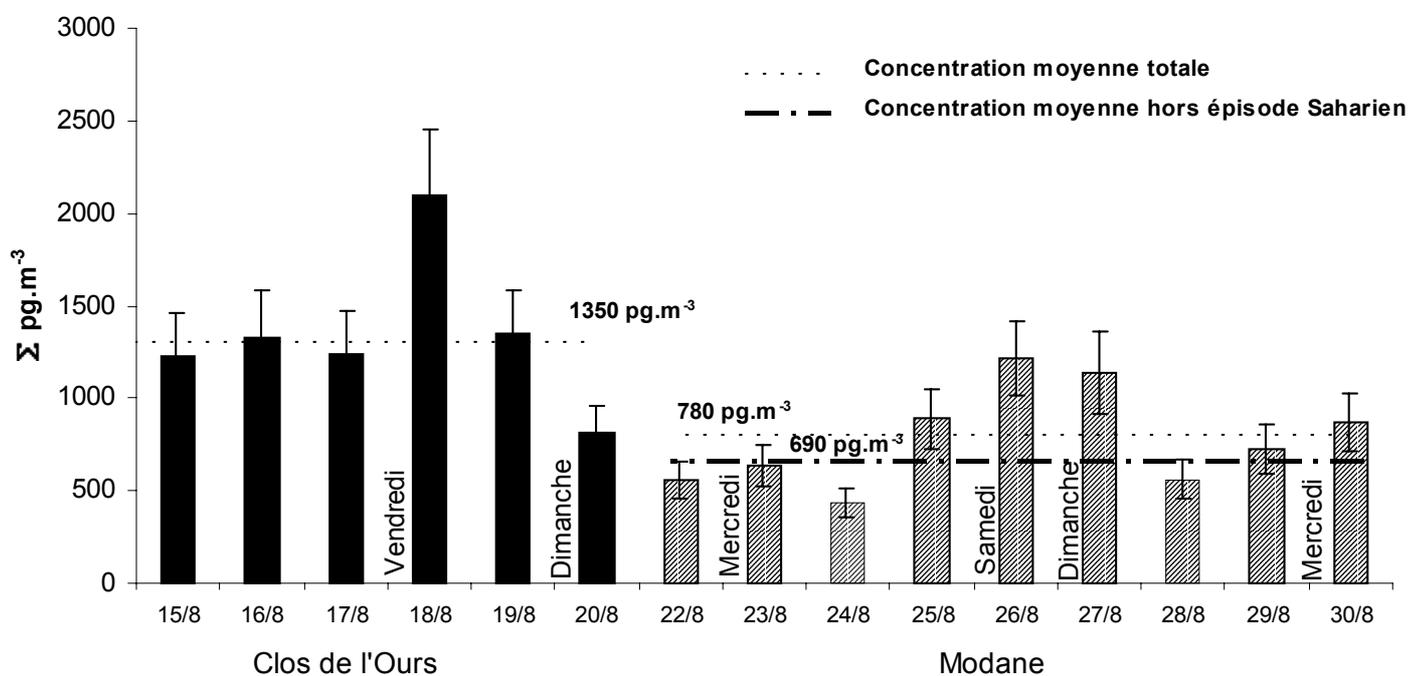


Figure III-3 : Evolution des concentrations totales Σ à Chamonix et à Modane : Eté

La figure III.3 présente l'évolution de la concentration totale Σ sur les sites du Clos de l'Ours et de Modane.

Les concentrations totales sont de l'ordre du nanogramme par mètre cube dans les deux vallées variant de 810 à 2100 pg.m^{-3} à Chamonix et de 440 à 1220 pg.m^{-3} en Maurienne. De tels niveaux de concentrations sont fréquemment rencontrés en milieu urbain comme Grenoble (Suarez, 1998), Munich (Kiss et al, 1998) et Rome (Cecinato et al, 1999 ; Menichini et al, 1999) en période estivale. Néanmoins, certains auteurs ont observé des concentrations estivales nettement plus importantes, comprises entre 10 et 40 ng.m^{-3} dans de grands centres urbains tels que Brisbane (Muller et al, 1998), Séoul (Park et al, 2002), Naples (Caricchia et al,

1999), et Barcelone (Aceves et Grimalt, 1993).

Très peu de données sont disponibles en milieu montagnard. Les concentrations atmosphériques en HAP particuliers rapportées par Fernandez et al (2002) pour différents massifs montagneux européens (Pyrénées espagnoles, Alpes autrichiennes et Norvège) sont comprises entre 0,1 et 0,2 ng.m⁻³. Elles sont donc un ordre de grandeur inférieur à celles mesurées dans les deux vallées alpines.

Les deux sites présentent donc des concentrations en HAP importantes puisque proches des valeurs rencontrées en milieu purement urbain et 10 fois supérieures à celles publiées dans la littérature pour un milieu montagnard. Ces concentrations illustrent une pollution spécifique de vallées.

Si les niveaux de concentrations sont du même ordre, les moyennes sur l'ensemble de la période de prélèvement sont deux fois plus importantes à Chamonix (1350 pg.m⁻³) qu'à Modane (780 pg.m⁻³). Cette différence s'accroît si on exclut de la moyenne les concentrations les plus élevées relevées au cours de l'épisode saharien (690 pg.m⁻³) des 26 et 27 août en vallée de la Maurienne.

L'évolution hebdomadaire de Σ est également différente sur les deux vallées.

Dans la vallée de Chamonix, la concentration totale Σ (figure III.3) est relativement constante au cours de la semaine de prélèvement à l'exception du vendredi 18 août et du dimanche 20 août. Le vendredi 18 août, la concentration (2100 pg.m⁻³) est quasiment deux fois plus élevée que la concentration moyenne hebdomadaire tandis que, pour le 20 août (810 pg.m⁻³) elle est un tiers moins élevée. Cette baisse observée le dimanche est classique et est liée à la baisse des activités et particulièrement du trafic à proximité du site (Nielsen, 1996 ; Besombes et al, 2001). La forte augmentation de concentration observée le vendredi semble correspondre à des modifications des mécanismes de dispersion. Elle sera discutée ultérieurement.

Dans la vallée de la Maurienne, la concentration totale en HAP présente plus de variabilité, et les concentrations maximales sont rencontrées le week-end lors de l'épisode saharien. Il apparaît également des maxima secondaires les mercredis 23 et 30 août. Compte tenu de la périodicité du trafic des poids lourds dans la vallée de la Maurienne, maximum les mercredis, mise en évidence dans la présentation des vallées (Chapitre I Partie II § III.1.1.), il apparaît, en première approche, une dépendance étroite entre le trafic poids lourds et la concentration des HAP en Maurienne.

II.2.2 L'aérosol et sa fraction carbonée

L'étude associée de Σ , des PM10 et de la fraction carbonée (OC et EC) permet d'établir une première empreinte de l'aérosol dans chaque vallée.

	$PM\ 10\ (\mu g.m^{-3})$	$OC\ (\mu g.m^{-3})$	$EC\ (\mu g.m^{-3})$	% $OC/PM10$	% $EC/PM10$	‰ $\Sigma/PM10$
Clos de l'Ours	28,0	9,6	2,0	34,2	7,1	$4,8 \cdot 10^{-2}$
Modane	18,9	nd	nd	nd	nd	$3,6 \cdot 10^{-2}$
Orelle	22,9	5,0	0,9	21,8	3,9	nd

Tableau III-1 : Concentrations moyennes en PM 10, OC et EC sur l'ensemble de la période de prélèvement (hors épisode saharien pour les sites de Maurienne) et rapports caractéristiques : été

Le tableau III.1 regroupe les concentrations moyennes des PM10, du carbone organique (OC) et du carbone élémentaire (EC) sur les sites du Clos de l'Ours (Chamonix), de Modane et de Orelle (Maurienne) ainsi que les fractions de l'OC, de l'EC et des HAP à la masse totale en aérosol. Pour les sites de Maurienne, les moyennes ont été effectuées en excluant l'épisode saharien. L'OC et l'EC n'ont pas été mesurés sur le site de Modane.

Les valeurs moyennes des PM10 sont sensiblement supérieures à Chamonix comparées à celles observées dans les deux sites de Maurienne.

Pour l'OC et l'EC, les concentrations moyennes sont deux fois plus élevées au Clos de l'Ours qu'à Orelle. Ce résultat est en accord avec les concentrations totales en HAP.

Malgré de plus fortes concentrations en PM10, la contribution de l'OC aux PM10 reste supérieure au Clos de l'Ours comparée à Orelle. Cette fraction représente respectivement 34,2 et 21,8 % de la masse totale en particules. La contribution des composés inorganiques est par conséquent supérieure dans la vallée de la Maurienne, suggérant un apport de type crustal plus important.

Enfin le rapport EC/PM10 est nettement supérieur au Clos de l'Ours. La contribution de l'aérosol de combustions (seule source de EC) est donc plus conséquente dans la vallée de Chamonix. Cette information est également confirmée par le rapport $\Sigma/PM10$ qui est sensiblement plus élevé à Chamonix que sur le site de Modane.

	Σ	OC	EC	PM 10
Σ	1			
OC	0,930	1		
EC	0,787	0,625	1	
PM 10	-0,105	0,144	-0,133	1

Tableau III-2 : Coefficients de corrélations de Pearson entre Σ , OC, EC et PM 10 au Clos de l'Ours : été

Les corrélations effectuées entre Σ et les concentrations en OC, EC et PM10 au site du Clos de l'Ours (Tableau III.2) montrent un total découplage entre les PM 10 et la composante organique de l'aérosol.

Cette non corrélation est particulièrement observée entre PM10 et les indicateurs de combustions (HAP et EC ; coefficient de Pearson respectivement de $-0,105$ et $-0,133$). La concentration des particules semble donc indépendante des émissions anthropiques. Elle semble plutôt dépendre des apports d'aérosols naturels. Par contre de fortes corrélations sont observées entre les différentes composantes de l'aérosol carboné (Σ , OC, EC), suggérant une influence importante des sources anthropiques primaires sur les concentrations en OC.

Sur le site de Modane (épisode saharien exclu), comme à Chamonix, il ne semble pas exister de corrélations marquées entre HAP et PM 10 (coefficient de Pearson ; $r = 0,22$).

II.3 Etude des sources : influence du trafic routier

Comme décrit dans la partie bibliographique, l'étude des profils de HAP, c'est-à-dire des concentrations relatives des différents HAP (C_{HAP_i}/Σ) et de certains rapports, peut permettre la mise en évidence des sources et l'estimation de l'importance relative de celles-ci. Dans la problématique des vallées alpines, la source clef et prépondérante en terme d'influence est, en été, celle des émissions véhiculaires. A cette saison, la combustion de biomasse, en liaison notamment aux procédés d'écobuage, peut être considérée comme une source potentielle de HAP, mais aucune observation réalisée sur le terrain n'a permis de mettre en évidence de telles pratiques. Nous pouvons donc considérer cette source comme *a priori* négligeable. Dans cette partie, il s'agira donc d'estimer la contribution relative de la source véhiculaire entre les deux vallées de l'étude.

	FLA	PYR	BaA	CHR	BeP	BbF	BkF	BaP	BgP	IP	COR	Σ
FLA	1											
PYR	0,632	1										
BaA	0,323	0,927	1									
CHR	0,374	0,886	0,924	1								
BeP	0,196	0,749	0,892	0,762	1							
BbF	0,471	0,949	0,967	0,946	0,829	1						
BkF	0,535	0,955	0,943	0,883	0,783	0,951	1					
BaP	0,206	0,718	0,836	0,597	0,860	0,754	0,830	1				
BgP	0,290	0,796	0,895	0,693	0,912	0,852	0,872	0,976	1			
IP	0,416	0,924	0,954	0,819	0,829	0,916	0,975	0,915	0,931	1		
COR	0,247	0,807	0,935	0,789	0,981	0,885	0,864	0,924	0,969	0,907	1	
Σ	0,640	0,981	0,930	0,867	0,816	0,956	0,971	0,794	0,867	0,943	0,873	1

Tableau III-3 : Matrice de corrélations (Coefficients de Pearson) entre HAP : Modane (épisode saharien exclu) été

	FLA	PYR	BaA	CHR	BeP	BbF	BkF	BaP	BgP	IP	COR	Σ
FLA	1											
PYR	0,477	1										
BaA	0,922	0,516	1									
CHR	0,912	0,492	0,989	1								
BeP	0,740	0,175	0,745	0,816	1							
BbF	0,943	0,361	0,963	0,980	0,859	1						
BkF	0,967	0,471	0,975	0,948	0,680	0,950	1					
BaP	0,928	0,372	0,972	0,958	0,698	0,964	0,982	1				
BgP	0,918	0,483	0,995	0,998	0,794	0,979	0,961	0,970	1			
IP	0,762	0,167	0,858	0,905	0,946	0,923	0,783	0,831	0,895	1		
COR	0,878	0,764	0,888	0,907	0,729	0,861	0,848	0,805	0,893	0,726	1	
Σ	0,942	0,580	0,977	0,987	0,816	0,967	0,946	0,929	0,983	0,865	0,955	1

Tableau III-4 : Matrice de corrélations (Coefficients de Pearson) entre HAP : Clos de l'Ours été

Comme le montrent les tableaux III.3 et III.4, tous les HAP, à l'exception du PYR et du FLA (principalement à Modane), sont tous fortement corrélés entre eux et donc à Σ . Les coefficients de corrélations sont tous supérieurs à 0,680 et 52 % sont supérieurs à 0,9. Ceci implique une grande homogénéité dans la nature des sources lors des périodes de prélèvement dans chacune des vallées.

Pour le FLA et le PYR les coefficients de corrélations présentent plus de variabilité et sont compris entre 0,167 et 0,967 et seulement 27 % sont supérieurs à 0,9. Ces corrélations de moins bonne qualité sont très certainement la conséquence de la coexistence de deux phases (particulaire et gazeuse) induisant un comportement différent des autres HAP, qui sont principalement en phase particulaire. Enfin, leur volatilité relativement élevée rend également la représentativité du prélèvement plus incertaine pour ces deux composés.

Le FLA et le PYR constituent, de plus, la part la plus importante de la concentration totale Σ sur chaque site de l'étude. Ils représentent environ 50 % de Σ . Ces composés, comme les autres HAP, sont émis par toutes les sources de combustion mais ils ne peuvent être considérés comme indicateurs d'une en particulier. Leur forte concentration relative peut donc masquer partiellement l'information géochimique apportée par les autres HAP.

II.3.1 Profils moyens

Nous avons donc établi des profils moyens de concentrations absolues et de concentrations relatives sur l'ensemble des périodes (hors épisode saharien) dans chacune des vallées en excluant le FLA et le PYR (figure III.4). La nouvelle concentration totale, obtenue en soustrayant les concentrations du FLA et du PYR à Σ , sera notée Σ' .

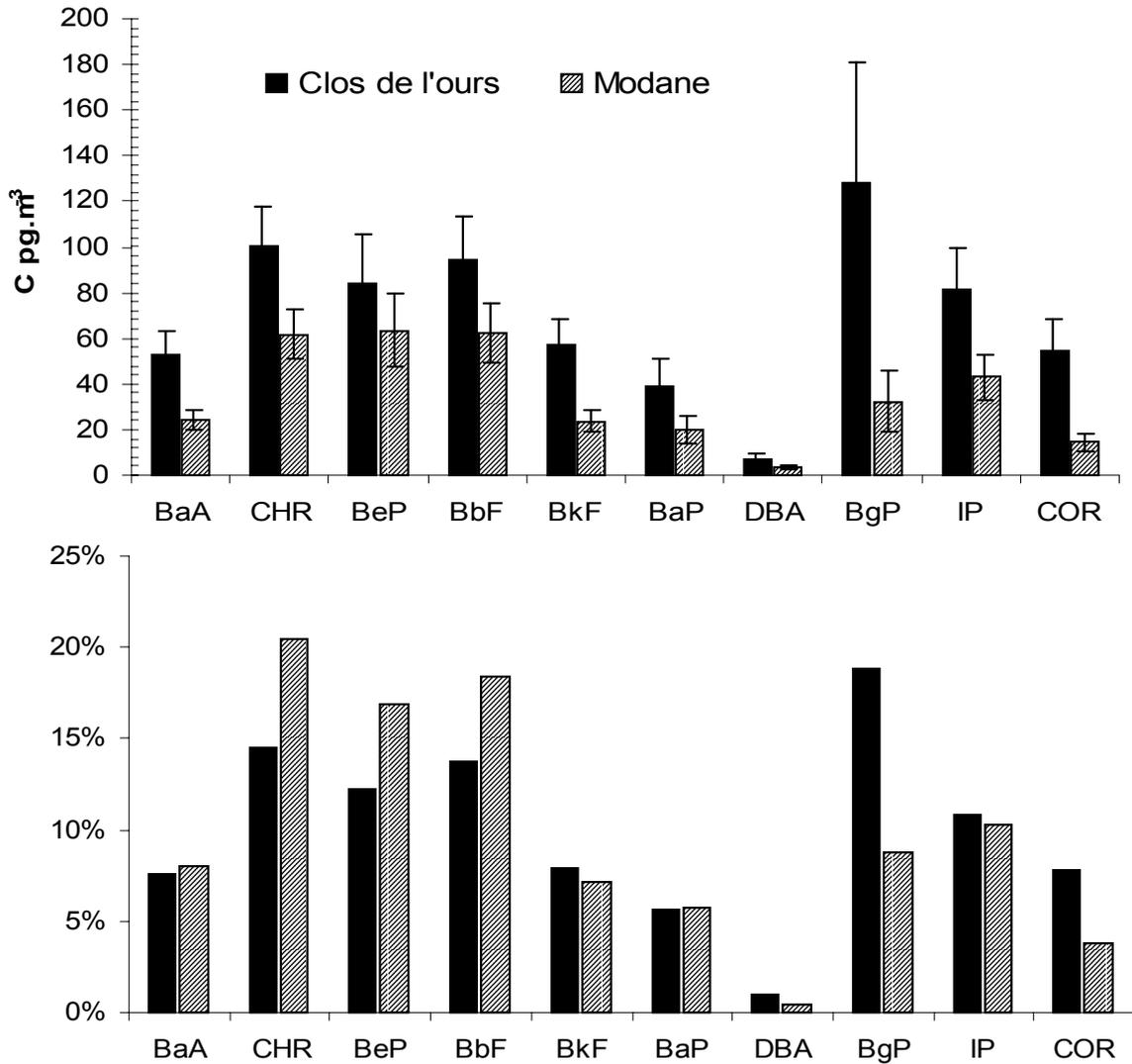


Figure III-4 : Profils moyens de concentrations absolues et de concentrations relatives (par rapport à Σ') : comparaison entre le Clos de l'Ours et Modane (été)

A l'image des concentrations totales Σ , tous les HAP présentent des concentrations supérieures à Chamonix. Pour le BgP et le COR considérés comme indicateurs des sources de type véhiculaire essence (Li et Kamens, 1993 ; Rogge et al, 1993a ; Nielsen, 1996), cette tendance est particulièrement marquée. Pour les Benzofluoranthènes (BbF et BkF) et le CHR, plutôt caractéristiques des véhicules diesel (Li et Kamens, 1993 ; Li et al, 1996 ; Duran et al, 2001 ; Hering et al, 1984), en considérant que la source liée à la combustion de bois est marginale en été (le CHR étant fortement émis par ce type de combustion), la tendance semble moins accentuée.

Ces remarques sont confirmées par l'examen des profils moyens établis en soustrayant la contribution du FLA et du PYR. En effet si l'apport en BgP et COR à la concentration totale est supérieur au Clos de l'Ours, celui en BF et en CHR est supérieur à Modane.

De ces profils il semble donc se dégager :

- une prédominance des sources de type véhiculaire essence à Chamonix par rapport à Modane ;
- une influence marquée de la circulation des véhicules diesel, dont les poids lourds, sur le site de Modane.

L'utilisation du rapport BbF/COR (Li et Kamens, 1993) confirme ce résultat. Ce rapport est toujours supérieur dans le cas d'émission diesel. Sa valeur moyenne est respectivement de $1,83 \pm 0,18$ à Chamonix et $4,85 \pm 1,8$ à Modane (hors épisode saharien), confirmant ainsi l'impact du trafic des véhicules diesel et très probablement celui des poids lourds dans la vallée de la Maurienne.

Si l'influence de la circulation des camions dans la vallée de la Maurienne est visible en terme d'importance relative de sources, elle ne se traduit pas par des niveaux de concentrations plus élevés. Ce résultat est confirmé par les comptages routiers à notre disposition. En effet, le trafic dans la vallée de Chamonix est très important particulièrement pendant les périodes de vacances où l'activité liée au tourisme est conséquente. Le comptage routier réalisé aux Chavants (entrée de la vallée – voir Chapitre I Partie II, § III.1.2.2. et figure I.24) fait état, durant la campagne de prélèvement, d'un total journalier moyen de 23 700 entrée/sortie dans la vallée composé à près de 95 % de véhicules légers. Dans la vallée de la Maurienne, et particulièrement dans le tunnel du Fréjus, le trafic est globalement moins intense. En moyenne annuelle pour l'année 2000, le trafic dans le tunnel était de 7 500 véhicules/jour dont près de 4 300 poids lourds, soit plus de 57 % du trafic total. Ainsi en considérant les émissions véhiculaires comme la principale source de HAP, il est donc cohérent d'observer des concentrations supérieures à Chamonix.

II.3.2 Evolutions hebdomadaires

Sur la figure III.5 sont représentées les covariations de Σ , des apports relatifs en BgP et COR d'une part et en BF d'autre part, et du NO sur les deux sites.

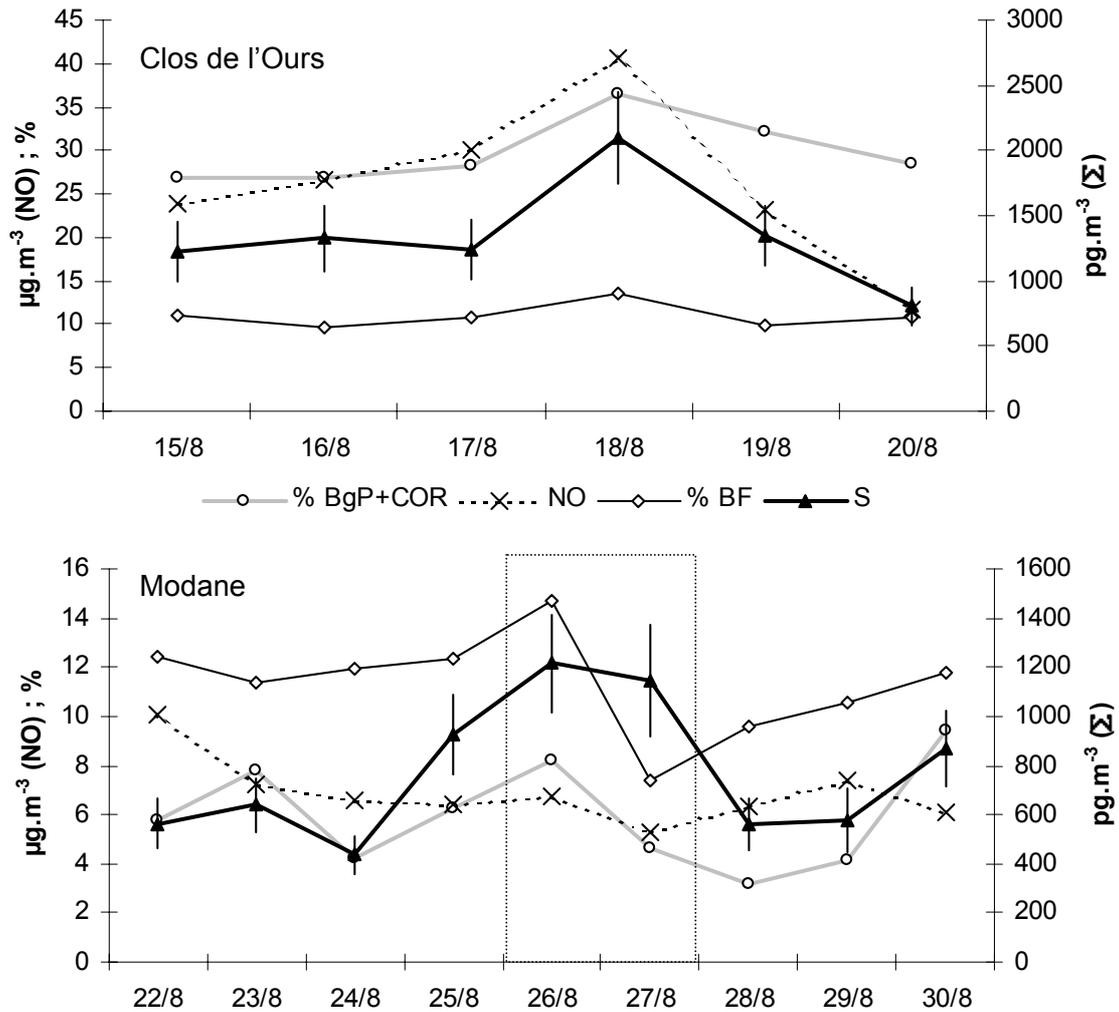


Figure III-5 : Variations de Σ , des rapports $(BgP+COR)/\Sigma$ et $(BbF+BkF)/\Sigma$ et de la concentration NO sur les sites du Clos de l'Ours et de Modane : été

Partie grisée : épisode saharien

Sur le site du Clos de l'Ours, Σ , la concentration en monoxyde d'azote et le rapport $(BgP+COR)/\Sigma$ présentent de très bonnes covariations. L'apport en BF est quasi constant au cours de la période de prélèvement. La source prédominante des HAP à Chamonix est donc bien la source véhiculaire de type essence. Une analyse plus fine montre que le coefficient de corrélation entre Σ et NO (Coefficient de Pearson : $r = 0.93$) est meilleur que celui calculé entre Σ et NO_2 ($r = 0.69$). Ainsi l'influence des sources de proximité semble prépondérante.

Aux fortes concentrations observées le 18 août, est associée une contribution en BgP et COR plus importante que lors des autres journées et des concentrations en monoxyde d'azote plus élevées. Cette forte augmentation semble donc, en première approche, liée à une augmentation des émissions de types véhiculaires à proximité du site. Cependant, les

comptages routiers réalisés à l'entrée de la vallée ne font pas état d'un trafic plus intense dans la vallée. Par contre, l'examen des données sur les vitesses et la direction du vent, mesurées par la station Météo France de Chamonix, montre que la journée du 18 est caractérisée par des vents au sol très faibles (75 % des relevés font état de vents nuls et les 25 % restants sont de l'ordre de 1 m.s^{-1} , soit provenant du massif du Brévant, soit descendant la vallée). Les processus de dispersion/dilution apparaissent donc extrêmement limités. L'explication la plus probable des fortes concentrations en HAP observées le 18 août est que les polluants émis à proximité immédiate du site du Clos de l'Ours, et principalement ceux issus de la circulation automobile, se sont accumulés dans la ville de Chamonix. Nous ne pouvons cependant pas exclure que la circulation interne à Chamonix ait été plus importante le vendredi 18 août que les autres jours mais aucun outil à notre disposition ne permet de le confirmer.

Sur le site de Modane la situation est plus complexe. Comme pour Chamonix, c'est l'apport en BgP et COR qui semble guider la concentration totale en HAP (Σ) ($r = 0,60$). Le rapport BF/Σ apparaît comme découplé de la concentration totale ($r = 0,18$), malgré une contribution moyenne à Σ (11%) supérieure à celle en BgP et COR (6%). De la même manière, les concentrations en NO ne sont pas corrélées à Σ ($r = -0,32$). Le site de Modane semble donc peu influencé par des sources de proximité. Enfin, aucune corrélation n'est observée entre Σ et NO_2 ($r = -0,38$). Ce phénomène est peut être lié à des mécanismes dynamiques de dispersion importants entre les sources et le site récepteur.

II.4 Influence des processus d'oxydation : vieillissement de l'aérosol

L'influence des processus d'oxydation sur le vieillissement peut être approchée par deux études particulières. Tout d'abord, le rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$ renseigne sur le vieillissement de l'aérosol. Puis, parmi les composés identifiés dans la MOP, l'étude de la nopinone qui a été quantifiée sur la quasi totalité des échantillons collectés. Ce composé est purement secondaire. L'étude de sa concentration entre les sites et les vallées permet d'appréhender l'importance de la formation d'aérosol organique secondaire (AOS).

II.4.1 Etude du rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$

Le processus de vieillissement peut être abordé avec les HAP à l'aide du rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$ (Nielsen, 1988 ; Rogge et al, 1993b ; Daisey et al, 1981 ; Aceves et Grimalt, 1993, Pio et al, 2001a-b). Le BeP et le BaP sont deux HAP non indicateurs spécifiques de source. Le BeP est un HAP très stable (Nielsen, 1984) alors que le BaP est le plus réactif en phase particulaire (Chen et al, 2001 ; Miguel, 1984 ; Nielsen, 1984 ; Nielsen, 1988). Lors du

transport atmosphérique, et pendant un temps suffisant pour que les réactions atmosphériques puissent se produire, il y a modification du rapport $BeP/(BeP+BaP)$. Ainsi le rapport $BeP/(BeP+BaP)$ est d'autant plus grand que la masse d'air est âgée.

	$BeP/(BeP+BaP)$ moy.	Dév. St.	O_3 ($\mu g.m^{-3}$)	NO_2 ($\mu g.m^{-3}$)
Modane	0,76*	5 %	72,20	9,46
Clos de l'Ours	0,64	12 %	52,04	19,66

Tableau III-5 : Rapport moyen $BeP/(BeP+BaP)$ et concentrations moyennes en O_3 et NO_2 sur les sites de Modane et du Clos de l'Ours : été

* : moyenne réalisée sans l'épisode saharien

Les valeurs moyennes sur les périodes de prélèvements de ce rapport et les concentrations moyennes des principaux oxydants atmosphériques mesurés lors des campagnes intensives sont regroupées dans le tableau III.5.

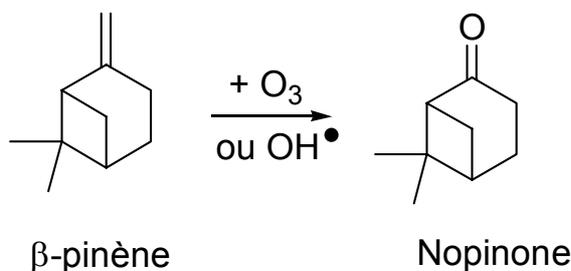
La valeur du rapport $BeP/(BeP+BaP)$ est plus élevée en Maurienne qu'à Chamonix indiquant en première approche un aérosol plus « vieux » en Maurienne. Cette différence peut être liée, soit à des processus d'oxydation plus rapides, soit à un temps de résidence atmosphérique entre les sources et le site récepteur plus long dans la vallée de la Maurienne.

La concentration moyenne en ozone, sur l'ensemble des périodes de prélèvements, est supérieure à Modane et celle en dioxyde d'azote est deux fois plus importante à Chamonix. Les études cinétiques de dégradation des HAP en phase particulaire ont montré que les réactions d'ozonolyse (avec $[O_3]=0,2$ ppmv) étaient plus rapides que celles de nitrification (avec $[NO_2]=0,2$ ppmv) (Kamens et al, 1990). Ainsi les fortes concentrations en O_3 observées à Modane peuvent contribuer à la différence constatée. Cependant parmi les processus de vieillissement des HAP, les réactions de photolyse des HAP sont les plus rapides (Kamens et al, 1990). Aucune mesure de flux radiatif n'a été réalisée lors des campagnes intensives. Nous ne pouvons donc pas discuter rigoureusement de l'influence des réactions de photolyse des HAP. Toutefois, les conditions météorologiques étaient sensiblement meilleures lors des prélèvements réalisés en Maurienne que lors de ceux effectués à Chamonix. De plus les vallées présentent, sur les zones instrumentées, globalement la même orientation (SO-NE). La vallée de Chamonix étant beaucoup plus étroite et entourée de massifs montagneux plus hauts que la vallée de la Maurienne, nous pouvons supposer que le taux d'ensoleillement journalier est plus important dans la vallée de la Maurienne. Cette hypothèse semble confirmée par le niveau moyen d'ozone supérieur en Maurienne, malgré des concentrations en précurseurs sensiblement plus faibles (BTEX et terpènes : 2,1 ppbv au Clos de l'Ours et 1,5 ppbv à Orelle).

Il semble donc que les processus de dégradation photochimique des HAP soient plus importants dans la vallée de la Maurienne que dans celle de Chamonix, dans l'hypothèse d'apports extérieurs aux vallées négligeables.

II.4.2 Etude de la nopinone

La nopinone (Bicyclo[3.1.1]heptanone, 6,6-diméthyl-(1R)-) est l'un des composés majeurs issu des réactions d'oxydation du β -pinène par les radicaux libres OH^\bullet ou l'ozone (Yu et al, 1999a ; Hatakeyama, 1991; Hakola et al, 1994 ; Aschmann et al, 1998). Les rendements de réaction sont compris entre 0,27 et 0,79 pour le système β -pinène/OH (Hatakeyama et al, 1991; Hakola et al, 1994) et entre 0,16 et 0,40 pour le système β -pinène/ O_3 (Yu et al, 1999a ; Hatakeyama, 1991 ; Hakola et al, 1994). La nopinone est présente en phase gazeuse et particulaire (Yu et al, 1999a).



Temps de vie lié aux réactions avec :	Temps de vie lié aux réactions avec :
OH (jour) : 2 h	OH: 9 h
O_3 (jour) : 1,1 jours	O_3 : > 8 ans
NO_3 (nuit) : 5 h	NO_3 : > 47 jours
D'après Seinfeld et Pandis (1998)	D'après Calogirou et al (1999a)
Conditions : $[\text{OH}] = 0,06$ pptv	Conditions : $[\text{OH}] = 0.08$ pptv
$[\text{O}_3] = 50$ ppbv	$[\text{O}_3] = 30$ ppbv
$[\text{NO}_3] = 1$ pptv	$[\text{NO}_3] = 5$ pptv

Figure III-6 : Récapitulatif des temps de vies du β -pinène et de la nopinone

Les sites instrumentés pour l'analyse de la MOP étaient, lors de cette campagne, le Clos de l'Ours et le Plan de l'Aiguille pour la vallée de Chamonix et Orelle et Sollières pour la vallée de la Maurienne. Les prélèvements ont été effectués les 16 et 17 août et les 24 et 26 août respectivement dans les vallées de Chamonix et de Maurienne. La nopinone a été quantifiée dans la fraction polaire de l'échantillon et aucune trace n'a été détectée dans les blancs. La figure III.7 présente un exemple de chromatogramme obtenu pour cette fraction (Sollières, le 24/08 de 14 à 18h). Le pic caractéristique de la nopinone y est bien résolu.

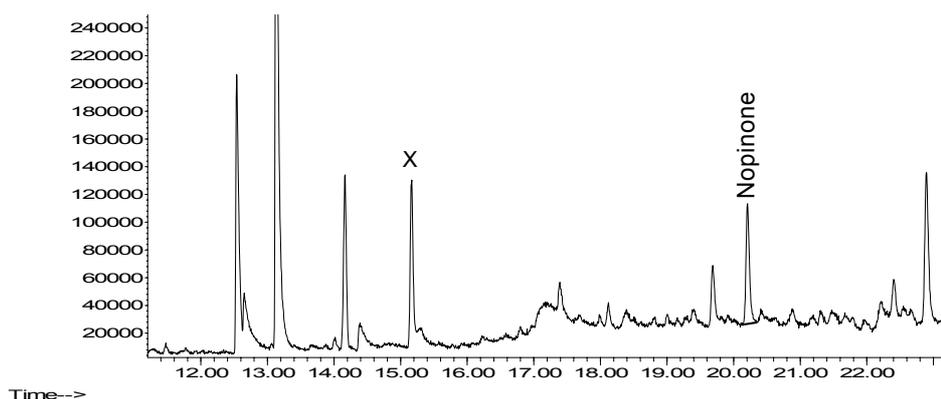


Figure III-7 : Exemple de chromatogramme obtenu pour la fraction polaire de l'échantillon (Sollières, 24/08/2000, 14h-18h) ; X : étalon interne (3-octanone)

II.4.2.1 Moyennes

	Clos de l'Ours	Plan de l'Aiguille	Orelle	Sollières
Nopinone (ng.m ⁻³)	8,8	1,5	0,3	1,5
OC (µg.m ⁻³)	8,75	3,55	5,80	3,90
β-pinène (ng.m ⁻³)	780,6	< Id	111,5	501,8
Nopinone / OC (%)	1,00	0,42	0,05	0,38

Tableau III-6 : Concentrations moyennes sur la période d'échantillonnage en nopinone et β-pinène : été

Le tableau III.6 présente les valeurs de concentrations moyennes obtenues sur chaque site en nopinone, β-pinène et OC et le rapport nopinone/OC. Les différentes moyennes sont réalisées sur la période couvrant les prélèvements de la MOP.

Ce composé a essentiellement été étudié en chambre de simulation mais relativement peu en atmosphère réelle. Il existe donc peu de valeurs références dans la littérature. Kavouras et al (1998) reportent des concentrations en nopinone en phase particulaire comprises entre 0,3 et 13,2 ng.m⁻³ pour des échantillons collectés dans une forêt au Portugal. Dans une étude plus récente, Kavouras et al (1999b) ont utilisé un dispositif de prélèvement par dénudeur afin de quantifier les différents produits d'oxydations des terpènes dans les deux phases (Forêt de conifères, Petrouli, Grèce). Ils reportent des concentrations comprises entre 0,01 et 0,4 ng.m⁻³ et 0,01-2,22 ng.m⁻³ respectivement pour les phases solides et gazeuses. Dans la même forêt, Pio et al (2001a) ont enregistré des concentrations équivalentes pour la phase particulaire (0,02-0,59 ng.m⁻³) avec un système de prélèvement par filtration totale haut débit, sans piégeage préalable de la phase gazeuse. Enfin Yu et al (1999b) après prélèvement à l'aide d'un dispositif dénudeur/filtre, reportent une concentration moyenne en nopinone de 133

ng.m⁻³ pour la phase gazeuse (Forêt nationale de San Bernardino, Californie). La nopinone en phase solide n'a été détectée qu'à l'état de trace dans cette étude. Les concentrations de nopinone rencontrées dans les vallées sont comprises entre 0,3 et 8,8 ng.m⁻³

Les niveaux de concentration rencontrés dans les vallées sont donc globalement du même ordre de grandeur mais se situent dans la limite haute pour la phase particulaire. L'artefact positif, par adsorption sur le filtre du composé présent sous forme gazeuse, peut en partie, expliquer ces valeurs relativement élevées. Mais les mécanismes de partition entre les phases sont complexes et dépendent de nombreux facteurs. La fraction particulaire des composés organiques semi volatils, comme la nopinone, est contrôlée par la masse d'aérosol organique disponible et le coefficient partage gaz/particules des différents composés, qui est lui-même fonction de la température et de la composition chimique globale de l'aérosol (Odum et al, 1996,1997a-b ; Jang et al, 1997 ; Jang et Kamens, 1999).

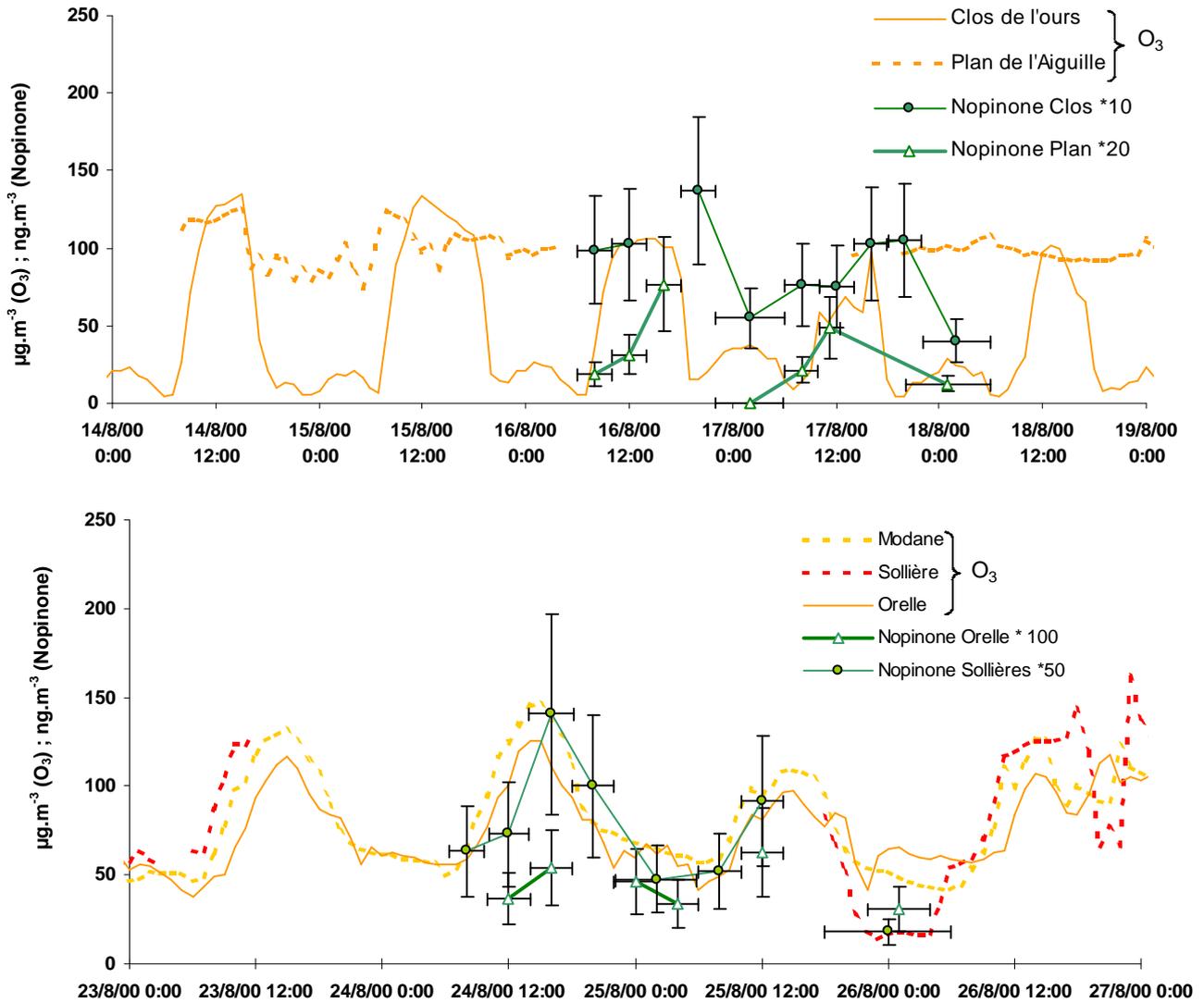
Les concentrations de la nopinone les plus élevées sont observées dans la vallée de Chamonix au site du Clos de l'Ours (valeur moyenne de 8,8 ng.m⁻³). Les concentrations les plus basses sont observées dans la vallée de la Maurienne au site d'Orelle (valeur moyenne de 0,3 ng.m⁻³). Enfin, sur les sites de Sollières et du Plan de l'Aiguille, les concentrations moyennes en nopinone sont du même ordre (1,5 ng.m⁻³) et présentent des valeurs intermédiaires. A l'exception du site du Plan de l'Aiguille, les concentrations en β -pinène semblent gouverner le taux de formation de la nopinone (tableau III.6).

Le rapport nopinone/OC peut permettre d'appréhender l'influence des aérosols organiques secondaires d'origine biogénique sur les concentrations en OC. La valeur la plus élevée de ce rapport est observée au Clos de l'Ours (1,00 ‰) et la plus basse à Orelle (0,05 ‰). Les sites de Sollières et du Plan de l'Aiguille présentent des valeurs intermédiaires, respectivement 0,42 et 0,38 ‰. Le taux de formation des AOS, à partir de précurseurs biogéniques, apparaît donc plus faible à Orelle comparé au Clos de l'Ours. Les concentrations en OC à Orelle semblent, par conséquent, être liées à des émissions primaires. Au Clos de l'Ours, bien que les corrélations entre EC, OC et Σ aient montré l'influence des sources anthropiques primaires sur la concentration en OC, le rapport nopinone/OC suggère également l'importance des AOS sur ce site.

II.4.2.2 Evolutions des concentrations

Les figures III.8, représentent les évolutions des concentrations en nopinone et en ozone sur les différents sites de mesures dans chacune des vallées.

Les concentrations en nopinone sont minimales la nuit et le matin, augmentent à partir de 12h pour atteindre leur maximum en fin d'après midi aux alentours de 18h. Un tel comportement montre sans ambiguïté le caractère secondaire de la nopinone. Elles sont, également, très bien corrélées avec les concentrations en ozone sur les différents sites, à l'exception du site du plan de l'Aiguille.



Figures III-8 : évolutions des concentrations en ozone et en nopinone sur les différents sites des vallées de Chamonix et de Maurienne : été

Le Plan de l'Aiguille est situé à 2500 m d'altitude soit 1500 m au-dessus de la vallée de Chamonix. A cette altitude, la couverture végétale est inexistante. La concentration en ozone y est quasi constante alors que celle en nopinone présente des variations journalières très prononcées. La concentration en β -pinène étant nulle sur ce site, la nopinone a donc été transportée. Les temps de demi vie calculés par Calogirou et al (1999a) (figure III.8),

suggèrent, de plus, que la nopinone peut parcourir de longues distances sans être significativement dégradée.

Deux hypothèses peuvent être émises sur sa provenance. La première consiste en un transport longue distance et des apports extérieurs à la vallée. La seconde hypothèse est que la nopinone est formée en fond de vallée avant d'être transportée par advection ou convection vers les hautes altitudes. Compte tenu des données du profileur de vent qui n'excluent pas l'existence de mécanismes de transfert vers les hautes altitudes et des covariations prononcées des concentrations de nopinone entre les sites du Clos de l'Ours et du Plan de l'Aiguille, la seconde hypothèse apparaît comme la plus probable. Cependant, aucun autre composé mesuré simultanément au Plan de l'Aiguille et en fond de vallée ne montre un tel comportement.

II.5 Episode particulier : l'épisode saharien

Les 26 et 27 août, la campagne de prélèvements en Maurienne est, comme nous l'avons vu, marquée par un apport de masses d'air provenant du sud et chargées de poussières d'origine saharienne (cf § II.1.2.). Cet événement particulier est complètement décrit sur les sites de Sollières et de Orelle pour les aérosols et les COV par Colomb et al (2002).

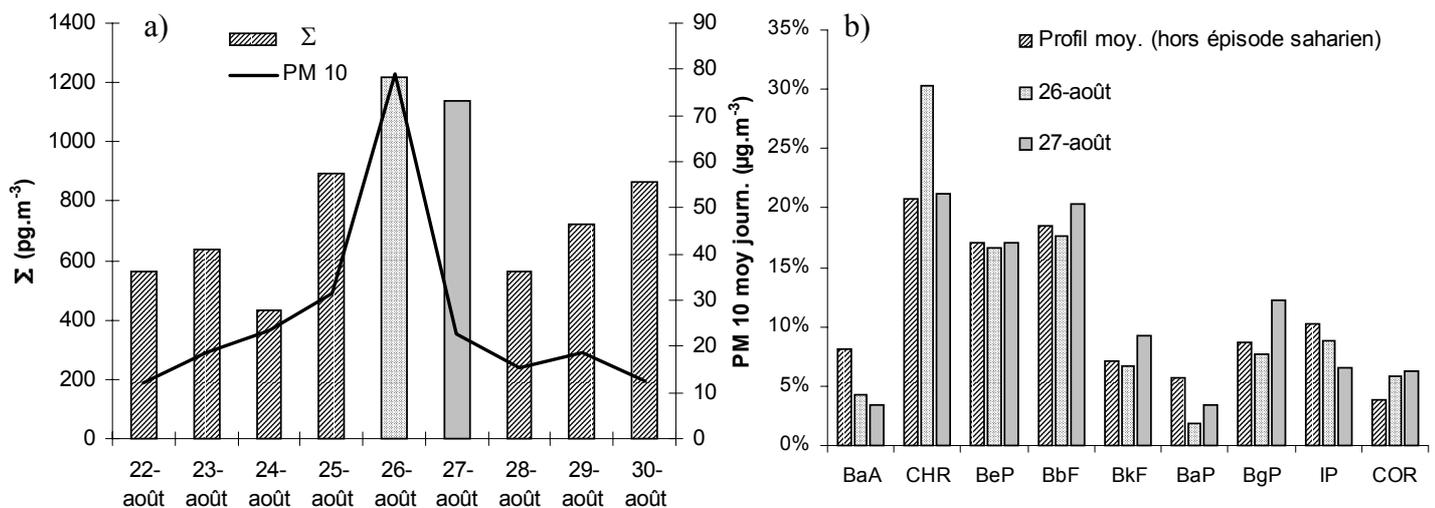


Figure III-9 : a) concentration totale en HAP (Σ) et concentration en PM 10 (été) sur le site de Modane; b) profils en HAP des 26 et 27 août et profil moyen réalisé en excluant l'épisode saharien (Modane)

Cet épisode est également visible à Modane. Les concentrations totales Σ relevées durant ces deux journées sont les plus importantes de la semaine (figure III.9).

Les rapports BeP/(BeP+BaP) sont 0,90 et 0,83 respectivement pour les 26 et 27 août alors que la valeur moyenne de ce rapport est de 0,76 sur l'ensemble de la semaine de prélèvement (épisode saharien exclu), traduisant un aérosol vieilli. Par ailleurs les niveaux en oxydes d'azote et particulièrement ceux en NO sont très faibles ($0,99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne pour les 26/27 août pour $2,16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne sur l'ensemble de la période). Il apparaît donc

très clairement que l'origine de cette pollution est extérieure à la vallée.

Les deux journées de l'épisode saharien présentent, de plus, des caractères très disjoints.

Le samedi 26 est caractérisé par une très forte concentration en PM 10 (figure III.9a). A Sollières cette augmentation de la concentration en poussière concerne essentiellement les grosses particules ($D_p > 5 \mu\text{m}$), les fines particules ($0,3 < D_p < 0,5 \mu\text{m}$) n'augmentant que progressivement au cours de la journée (Colomb et al, 2002). Le profil associé à cette journée est bien différencié du profil moyen (figure III.9 b). Il se distingue particulièrement par des abondances relatives en CHR et en COR significativement supérieures à celles observées dans le profil moyen. Le CHR est émis de façon significative par les combustions de fuel fossile (Duran et al, 2001 ; Rogge et al, 1993 ; Li et Kamens, 1993, Li et al, 1996), mais apparaît comme plutôt caractéristique des émissions liées aux combustions de biomasse, en particulier la combustion du bois (Li et Kamens, 1993 ; Masplet et al, 1995 ; Freeman et Cattell, 1990 ; Schauer et al, 2001 ; Rogge et al, 1998). Le COR est, quant à lui, connu pour être préférentiellement émis par les combustions de fuel fossile et plus particulièrement par les véhicules essences (Li and Kamens, 1993, Khalili et al, 1995) mais il a été également mis en évidence lors de la combustion de biomasse et particulièrement lors de la combustion d'arbuste (Freeman et Cattell, 1990) et lors de feux de savanes (Masplet et al, 1995). Les contributions étant relativement faibles en BF et surtout en BgP, autres indicateurs de sources de type véhiculaire, les abondances en CHR et COR apparaissent comme liées à des combustions de biomasse. Ce résultat est en accord avec l'interprétation de Colomb et al (2002). Ils suggèrent une signature de feux de biomasse parallèlement à l'apport de poussières sahariennes. Enfin, la valeur élevée du rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$ traduit une localisation lointaine de ces feux.

Le dimanche 27, la concentration en PM 10 diminue considérablement mais une forte augmentation des fines particules ($0,3 < D_p < 0,5 \mu\text{m}$) est observée à Sollières. Le profil associé à cette journée montre une augmentation notable par rapport au profil moyen, des BF du BgP et du COR, tous caractéristiques d'émissions de type véhiculaire. Cette seconde partie de l'épisode porte une signature très clairement urbaine. L'hypothèse la plus probable est que les masses d'air en provenance du Sud se sont chargées en polluants au dessus des grands centres industrialisés du Nord de l'Italie (Turin, Milan). Le rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$, d'une valeur intermédiaire de 0,83, traduisant un âge « moyen », tend à confirmer cette hypothèse. Cette interprétation est également mise en avant par Colomb et al (2002).

D'une façon plus générale, cet événement particulier indique que les émissions au sein de la vallée de la Maurienne, ne constituent pas constamment les sources dominantes de pollution. Ainsi d'importantes variations de concentrations et de signatures chimiques peuvent être mises en relation avec des mécanismes de transport à plus large échelle.

III Campagne d'hiver 2001

La campagne intensive hivernale s'est déroulée du 16 au 23 Janvier 2001 dans la vallée de Chamonix et du 25 au 31 Janvier 2001 dans la vallée de la Maurienne.

III.1 Situation météorologique générale

III.1.1 Evolutions des températures et précipitations

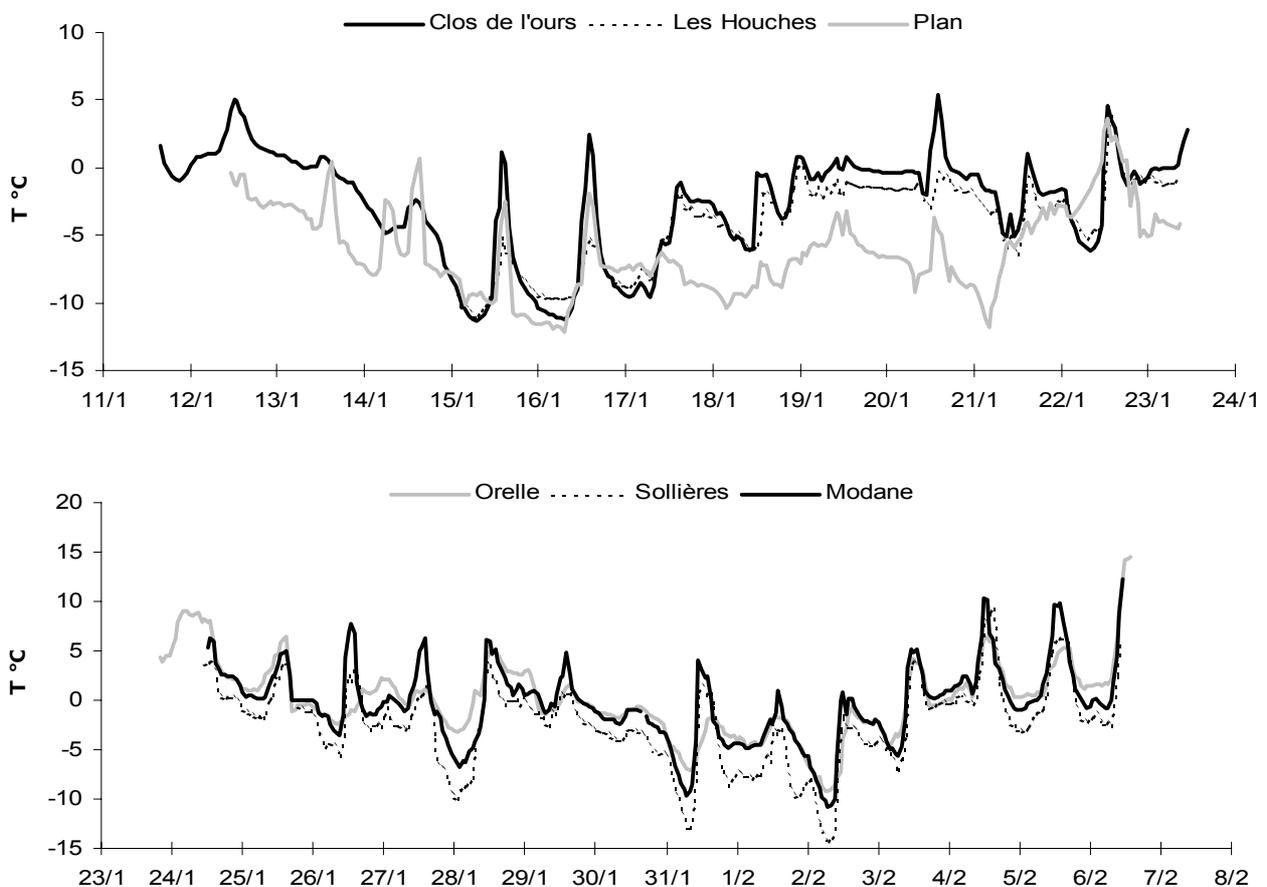


Figure III-10 : Evolutions des températures sur les deux vallées : hiver

Contrairement à ce qui a été observé en été, les températures hivernales ne présentent globalement pas de cycles journaliers bien identifiables.

A Chamonix, deux périodes peuvent cependant être distinguées. La première période, du 16 au 18 janvier, est marquée par de faibles températures ($-4,4$ et $-5,0$ °C en moyenne respectivement au Clos de l'Ours et aux Houches). Les cycles journaliers y sont bien marqués et les minima nocturnes sont de l'ordre de -10 °C. La seconde période, s'étendant du 19 au 22 janvier, est caractérisée par des températures plus élevées ($-1,0$ et $-2,1$ °C en moyenne

respectivement au Clos de l'Ours et aux Houches) et aucun cycle journalier n'est observé.

Les sites de fond de vallée (les Houches et le Clos de l'Ours) présentent les mêmes évolutions de température. Au site du Plan de l'aiguille, les températures sont plus basses que sur les sites de fond de vallées (d'environ 3°C) mais présentent des évolutions comparables.

En Maurienne en hiver, le cycle des températures est plus marqué qu'à Chamonix.

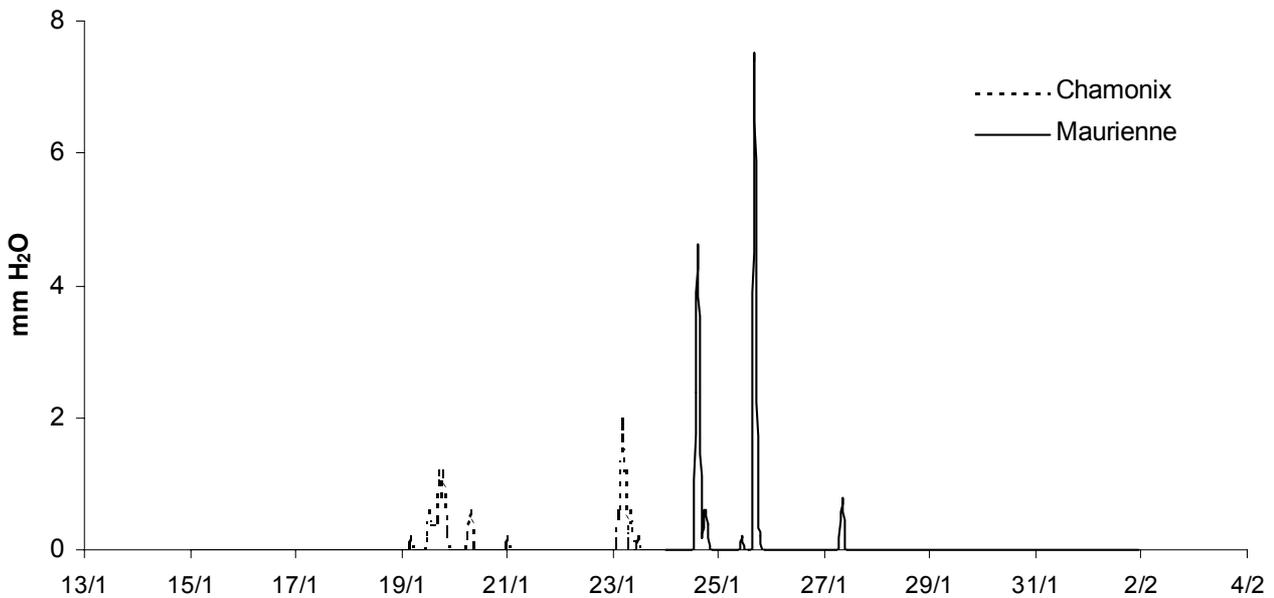


Figure III-11 : Précipitations : Hiver

Les précipitations enregistrées au cours de la campagne d'hiver sont présentées dans la figure III.11. Elles sont intervenues sous forme de neige épisodique à partir du 19 janvier dans la vallée de Chamonix. En Maurienne, il faut également distinguer deux périodes. La première, du 25 au 27 janvier inclus, est marquée par des chutes de neige et de pluie abondantes et la seconde du 28 au 31 janvier, est exempte de précipitation et caractérisée par des conditions anticycloniques.

III.1.2 Circulations des masses d'air

Les données du profileur de vent, installé sur les mêmes sites qu'en été, sont très bruitées dans les basses couches et leur lecture est délicate. Les circulations des masses d'air dans les vallées au cours de la campagne d'hiver semblent néanmoins moins établies que lors de la campagne d'été.

Les observations au sol ne mettent en évidence aucun événement particulier dans la vallée de Chamonix. Dans la vallée de la Maurienne, on note un basculement des masses d'air à partir du 29 Janvier. Les régimes de vent étaient préférentiellement orientés dans le sens d'une descente de la vallée en début de campagne et dans le sens d'une remontée de la

vallée à partir du 29/01. Ce basculement est identifiable sur la figure présentant les données du profileur de vent, relatives à la direction, à Modane (Annexe III.3)

III.1.3 Synthèse sur les conditions météorologiques

Deux périodes singulières peuvent être distinguées dans chacune des vallées. Ces distinctions entre périodes sont vérifiées par les différentes observations réalisées durant la campagne de prélèvement.

Dans la vallée de Chamonix :

- **période 1 (P1)** du 16 au 18 /01 caractérisée par un fort épisode anticyclonique, des cycles journaliers de température bien marqués accompagnés de minima nocturnes de l'ordre de -10 °C ;
- **période 2 (P2)** du 19 au 22/01 marquée par l'arrivée de perturbations et l'absence de cycle journalier de température. Celle-ci est, de plus, sensiblement plus élevée que lors de la période 1 (env. 3 °C).

Dans la vallée de la Maurienne :

- **période 3 (P3)** du 25 au 27 /01 correspondant à un épisode perturbé accompagné de précipitations et de vent relativement fort et plutôt descendant la vallée ;
- **période 4 (P4)** du 28 au 31/01 caractérisée par un épisode anticyclonique, une légère baisse en moyenne des températures et par une chute et un basculement de vent à partir du 29/01.

III.2 Caractéristiques générales de l'aérosol

III.2.1 Concentrations totales en HAP

Pour le prélèvement des HAP, deux sites par vallée ont été instrumentés (Le Clos de l'Ours et les Houches pour la vallée de Chamonix ; Modane et Orelle pour la Maurienne). Le pas de temps de prélèvement était de 12 h soit deux prélèvements par jour : 8h / 20h (jour), et 20h / 8h (nuit). L'ensemble des résultats obtenus pour les HAP au cours de la campagne d'hiver est présenté en annexe III.4.

L'évolution des concentrations totales dans chaque vallée est présentée dans les figures III.12 et III.13.

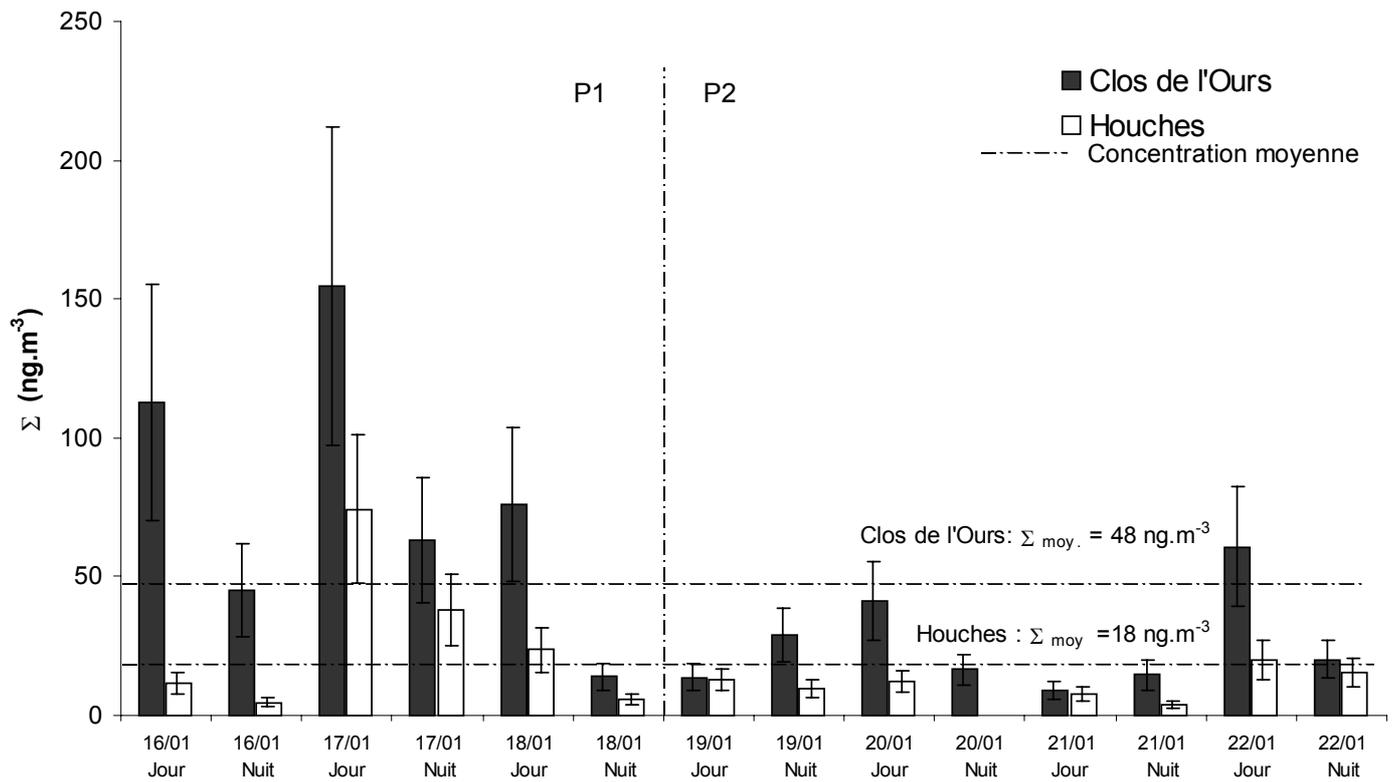


Figure III-12 : Evolution de la concentration totale en HAP dans la vallée de Chamonix : hiver

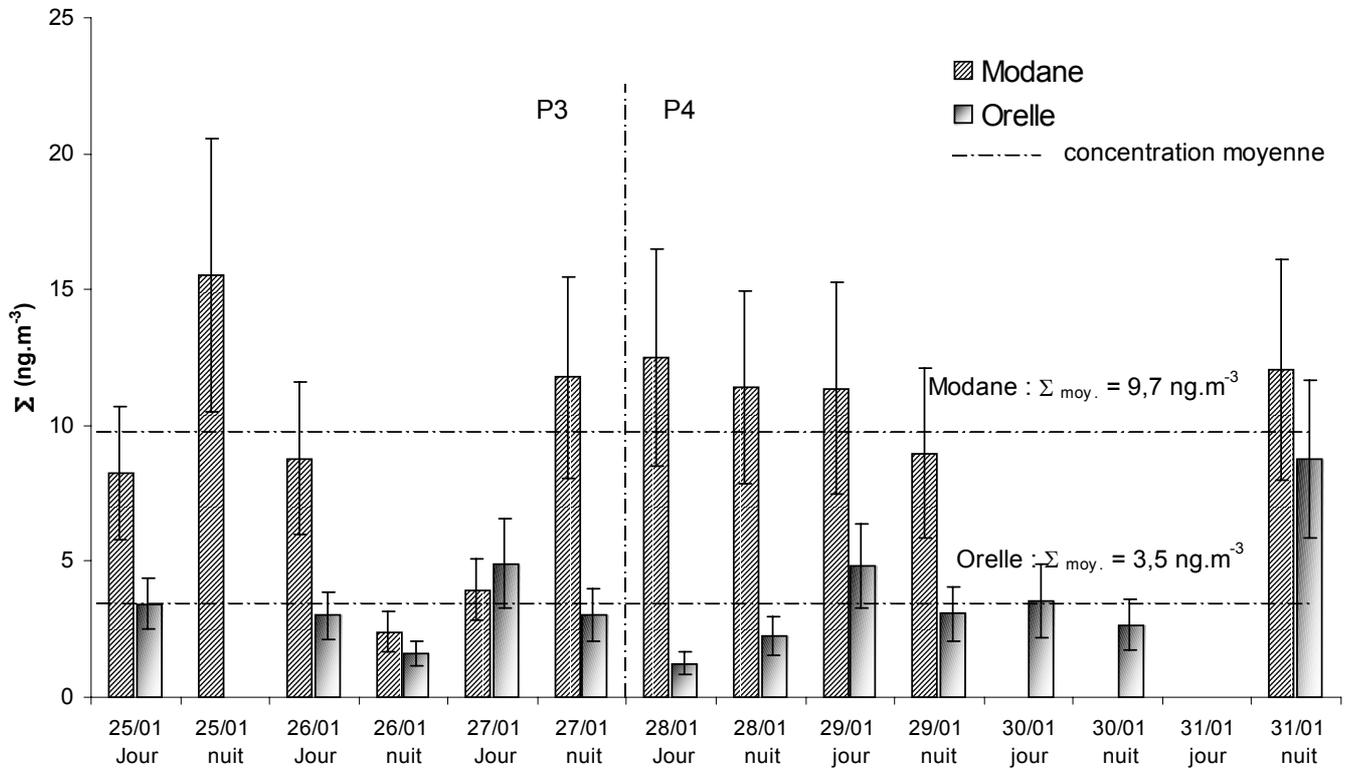


Figure III-13 : Evolution de la concentration totale en HAP dans la vallée de la Maurienne : hiver

III.2.1.1 Moyennes hebdomadaires

Pour la vallée de Chamonix, les concentrations moyennes Σ sur la période de prélèvement sont respectivement de 48 et de 18 ng.m^{-3} sur les sites du Clos de l'Ours et des Houches. En Maurienne, les concentrations moyennes sont de 9,7 ng.m^{-3} à Modane et 3,5 ng.m^{-3} à Orelle.

Les niveaux de concentrations rencontrés sur les différents sites sont dans l'ordre de grandeur de ceux observés en milieux urbains tels que Lyon, Grenoble, Paris, Londres ou Naples à pareille saison (Besombes et al, 2001 ; Suarez, 1998 ; Pistikopoulos et al, 1990a ; Dimashki et al, 2001 ; Carrichia et al, 1999). Il demeure néanmoins difficile d'effectuer des comparaisons directes avec les valeurs de la littérature compte tenu de leur importante variabilité. Elles dépendent, en effet, des paramètres ambiants (température, humidité relative, pression, vitesse du vent, présence ou non et hauteur de couches d'inversions..), de l'emplacement du site de mesures (proximité d'une artère de circulation, hauteur du prélèvement...) et surtout des techniques d'échantillonnage et d'analyse utilisées. Mais si à Modane, et surtout à Orelle les concentrations observées correspondent à des niveaux de contaminations bas en comparaison de ceux rapportés dans ces grands centres urbains, les valeurs rencontrées au Clos de l'Ours sont représentatives d'atmosphères fortement polluées.

Comme lors de la campagne d'été, les concentrations sont plus élevées dans la vallée de Chamonix que dans celle de Maurienne et la différence s'accroît significativement en hiver. Alors qu'en été, le facteur entre les concentrations moyennes était de l'ordre de 2 entre le Clos de l'Ours et Modane, il est de 5 en hiver. Cette différence de concentration moyenne observée entre les vallées sur les sites péri urbains se perçoit également et dans les mêmes proportions sur les sites à plus faible densité de population comme les Houches et Orelle.

Sur ces derniers, les concentrations sont en moyenne 3 fois moins élevées que sur les sites péri urbains, du Clos de l'Ours et de Modane, mettant en évidence l'étroite dépendance entre la concentration et la proximité des sources.

III.2.1.2 Evolutions hebdomadaires : influences des paramètres météorologiques

III.2.1.2.1 **Vallée de Chamonix**

Dans la vallée de Chamonix, les concentrations totales des HAP présentent les mêmes évolutions au cours de la semaine de prélèvement sur les deux sites (figure III.12). Les concentrations sont maximales au cours de l'épisode anticyclonique (Période 1) décrit précédemment, et peuvent atteindre des valeurs exceptionnellement élevées au Clos de l'Ours (155 ng.m^{-3} dans la journée du 17 janvier). Les raisons de ces très fortes concentrations sont multiples. Tout d'abord, les faibles températures enregistrées au cours de cette période ont pu conduire à de plus fortes émissions par le chauffage domestique. D'autre part, l'abaissement

de la température modifie la distribution gaz/particule des HAP et spécialement celle des HAP légers comme le FLA et le PYR, particulièrement abondants. Enfin, au cours des épisodes anticycloniques caractérisés par des températures nocturnes très faibles et des amplitudes thermiques entre jour et nuit importantes, il est fréquent d'observer de fortes inversions thermiques proches du sol, engendrant des boîtes atmosphériques de faible volume. Ce phénomène est accentué dans un système de vallée où les polluants ne peuvent se disperser horizontalement. Ces trois paramètres ont conduit à observer ces jours-là de très fortes concentrations.

L'abaissement des concentrations en HAP au cours de la seconde période peut s'expliquer à la fois par une meilleure dispersion des polluants et par le lessivage des particules provoqué par les précipitations accompagnant la perturbation.

Enfin, l'alternance jour/nuit de Σ n'est véritablement observée que lors de la période anticyclonique au Clos de l'Ours. Elle est très peu marquée aux Houches durant cette même période et est inexistante sur les deux sites lors de l'épisode perturbé.

III.2.1.2.2 Vallée de la Maurienne

Dans la vallée de la Maurienne, les concentrations totales en HAP sont peu différentes durant les diverses périodes météorologiques. Elles sont relativement homogènes sur l'ensemble de la période de prélèvement. La périodicité du trafic poids lourds, avec un maximum le mercredi et un minimum les samedi et dimanche ne se traduit pas, comme observé lors de la campagne d'été, par des concentrations en HAP plus élevées. En première approche, la concentration totale en HAP ne semble donc pas être guidée par la circulation des poids lourds.

Egalement, aucune alternance jour/nuit n'est observée à Modane. A Orelle, les variations journalières sont peu prononcées.

III.2.2 L'aérosol et sa fraction carbonée

III.2.2.1 Moyennes

	$PM\ 10\ (\mu g.m^{-3})$	$OC\ (\mu g.m^{-3})$	$EC\ (\mu g.m^{-3})$	% $EC/PM10$	‰ $\Sigma/PM10$
Clos de l'Ours	24,3	13,8	4,9	20,2	2,0
Houches	13,1	12,2	1,3	9,9	1,4
Modane	12,9	7,4	1,5	11,6	0,7
Orelle	12,6	4,2	0,7	5,5	0,3

Tableau III-7 : Concentrations moyennes hebdomadaires en $PM\ 10$, EC et OC et contributions massiques en EC et en HAP aux $PM10$

Le tableau III.7 regroupe les concentrations moyennes des PM10, OC et EC ainsi que les parts de l'EC et des HAP dans les PM10.

Remarque préliminaire : Mesures de la concentration en PM 10

Les mesures de la concentration en PM 10 sont réalisées, conformément aux normes utilisées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, à l'aide d'une ligne de prélèvement chauffée à 50°C, permettant de vaporiser l'eau adsorbée sur les particules. Dans des conditions hivernales, caractérisées par des températures basses, une partie des composés organiques parmi les plus volatils, mais présents en phase particulaire, sont susceptibles de se vaporiser sous l'effet du contraste thermique entre l'air ambiant et la ligne de prélèvement. La masse en PM10 est donc potentiellement sous-estimée. Cet artefact engendre probablement une surestimation des rapports EC/PM10, Σ /PM10. Néanmoins les températures moyennes rencontrées au cours de la campagne d'hiver étant sensiblement équivalentes sur les différents points de mesure, nous pouvons estimer que l'incertitude sur les concentrations en PM10 n'interférera que faiblement dans les discussions comparatives entre les vallées et les sites.

Au Clos de l'Ours, la concentration moyenne en PM10 est de 24,3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Elle est largement supérieure à celle enregistrée aux Houches (13,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). En Maurienne et contrairement à la vallée de Chamonix, les concentrations en PM10 sont analogues sur le site péri urbain de Modane (12,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et le site plus rural d'Orelle (12,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), suggérant une homogénéité des masses d'air dans la vallée. Sur ces deux sites les concentrations sont du même ordre que celles rencontrés aux Houches.

Les concentrations en carbone élémentaire les plus élevées sont observées dans chaque vallée sur les sites péri urbains (4,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ au Clos de l'Ours et 1,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à Modane), confirmant l'influence de la proximité aux sources. Elles sont, cependant, 3 fois supérieures sur le site du Clos de l'Ours comparé à Modane. De même, les concentrations moyennes en EC sont deux fois plus élevées aux Houches qu'à Orelle. Enfin, Modane et les Houches présentent des niveaux d'EC du même ordre. Ces résultats sont en bon accord avec les HAP et montrent l'influence plus marquée des sources de combustion dans la vallée de Chamonix par rapport à la Maurienne.

Malgré des concentrations en PM10 plus élevées sur le site du Clos de l'Ours, la contribution de l'EC aux PM10 est très nettement supérieure à celle rencontrée sur les différents autres sites. L'EC représente, sur ce site, plus de 20,2% de la masse d'aérosol alors qu'il ne représente que 11,6 %, 9,9 % et 5,5 % respectivement à Modane, aux Houches et à Orelle. Conformément aux observations faites sur les concentrations absolues, l'aérosol

présente un caractère plus anthropique dans la vallée de Chamonix. Ceci est confirmé par le rapport Σ /PM10 qui est supérieur sur les deux sites de la vallée de Chamonix et maximal au Clos de l'Ours.

III.2.2.2 Corrélations et influences des conditions météorologiques

III.2.2.2.1 Vallée de Chamonix

Clos de L'Ours						Les Houches					
Période 1	Σ	PM10	OC	EC	NO	Période 1	Σ	PM10	OC	EC	NO
Σ	1					Σ	1				
PM10	0,971	1				PM10	0,986	1			
OC	0,966	0,956	1			OC	0,912	0,962	1		
EC	0,783	0,779	0,833	1		EC	0,783	0,861	0,937	1	
NO	0,654	0,578	0,678	0,933	1	NO	0,885	0,873	0,747	0,570	1

Période 2	Σ	PM10	OC	EC	NO	Période 2	Σ	PM10	OC	EC	NO
Σ	1					Σ	1				
PM10	0,956	1				PM10	0,525	1			
OC	0,971	0,953	1			OC	0,640	0,871	1		
EC	0,933	0,946	0,936	1		EC	0,519	0,674	0,667	1	
NO	0,921	0,900	0,925	0,979	1	NO	0,647	0,659	0,509	0,587	1

Tableau III-8: Corrélations entre Σ , PM10, OC, EC, et NO sur les sites du Clos de l'Ours et des Houches sur les deux périodes : hiver

Le tableau III.8. regroupe les corrélations calculées entre Σ , PM10, OC, EC et NO sur les deux sites instrumentés dans la vallée de Chamonix en distinguant les deux périodes.

Au Clos de l'Ours, les corrélations entre ces différents paramètres sont très fortes sur les 2 périodes. Si de bonnes corrélations entre Σ , EC et NO sont, en zone source relativement habituelles, celle entre Σ et PM10 n'est pas ordinaire. En effet les HAP, composés purement anthropiques primaires, sont quasi exclusivement associés au mode fin de l'aérosol et ne participent que peu au bilan massique des PM10. Observer de telles corrélations signifie donc que les variations de la concentration en PM10 sont fortement dépendantes des variations de concentration en aérosols de pollution. Pour les épisodes étudiés, la part anthropique est donc majoritaire. Ceci est en parfait accord avec la très importante contribution de l'EC aux PM10 (20%).

Les deux périodes ne sont cependant pas totalement équivalentes. Les différences principales interviennent au niveau des corrélations entre Σ , EC et NO. Leurs covariations sont un peu moins étroites au cours de la période 1 que lors de la période 2, suggérant un aérosol plus « vieux » durant la période anticyclonique. Egalement, si les coefficients de

corrélations entre Σ et PM10 sont similaires sur les deux périodes, leur dépendance, comme le montre la figure III.14., diffère sensiblement.

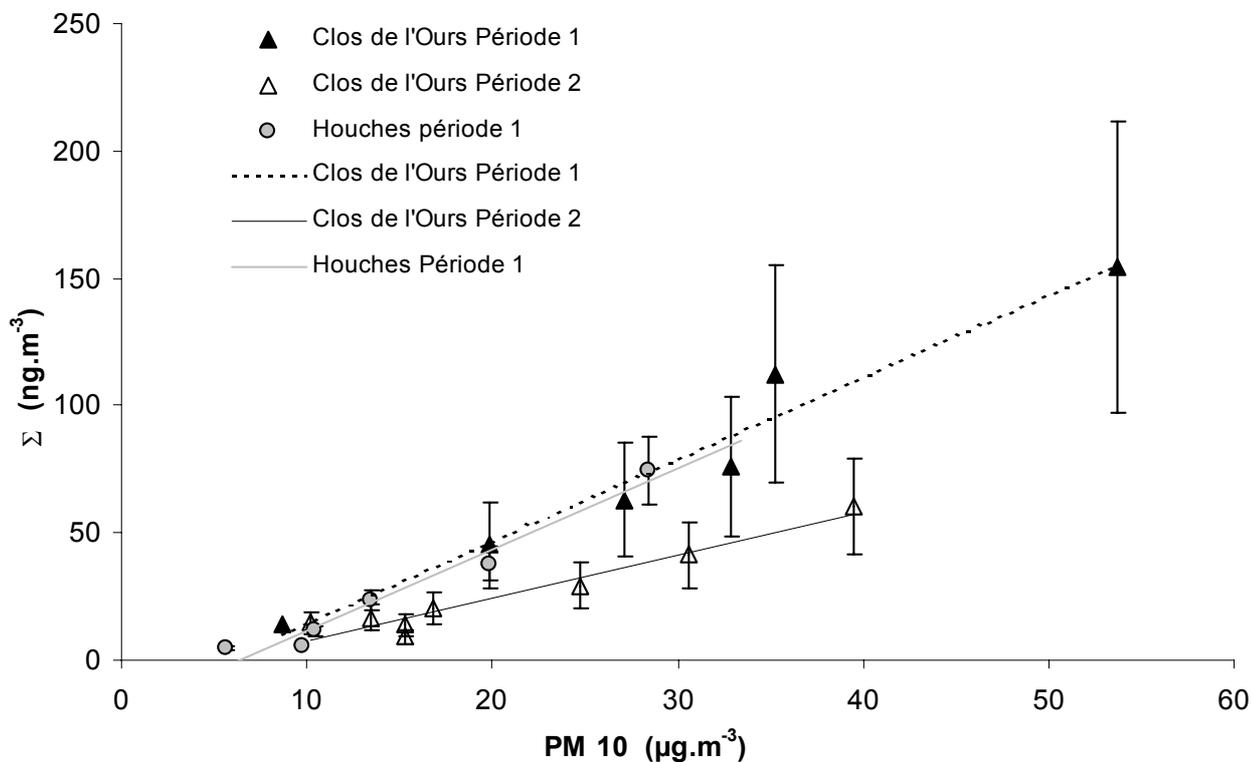


Figure III-14 : Σ en fonction de la concentration en PM10 sur le site du Clos de l'Ours et des Houches: hiver

Pour une concentration en PM10 fixée, l'aérosol est, au cours de la période 1, plus riche en HAP que lors de la période 2 suggérant une accumulation des polluants en période anticyclonique.

Le site des Houches présente un comportement très différent selon la période considérée. Au cours de la période anticyclonique, les concentrations des différentes espèces sont très bien corrélées. L'aérosol y est encore très anthropique. On remarque, de plus, une dépendance entre Σ et les PM10 (figure III.14) très proche de celle observée au Clos de l'Ours au cours de la même période. L'aérosol semble donc présenter des caractéristiques similaires sur ces deux sites, suggérant une pollution globale de la vallée. Cependant, les fortes corrélations de EC et de Σ avec NO témoignent plutôt de sources proches. Mais les corrélations calculées entre Σ et NO₂, également excellentes (0,905), soulignent l'apport conjoint de sources plus lointaines ou de masses d'air plus âgées.

Durant la période perturbée, les différentes corrélations entre les concentrations deviennent globalement moins étroites mais demeurent néanmoins importantes (coefficients de corrélations compris entre 0,5 et 0,9) compte tenu de la typologie plutôt rurale de ce site.

III.2.2.2 Vallée de la Maurienne

Modane					Orelle					
Période 3	Σ	PM 10	OC	EC	Période 3	Σ	PM 10	OC	EC	NO
Σ	1				Σ	1				
PM 10	0,315	1			PM 10	0,128	1			
OC	0,552	0,912	1		OC	0,928	0,833	1		
EC	0,437	0,647	0,637	1	EC	0,318	0,650	0,647	1	
					NO	0,197	-0,120	0,519	0,904	1

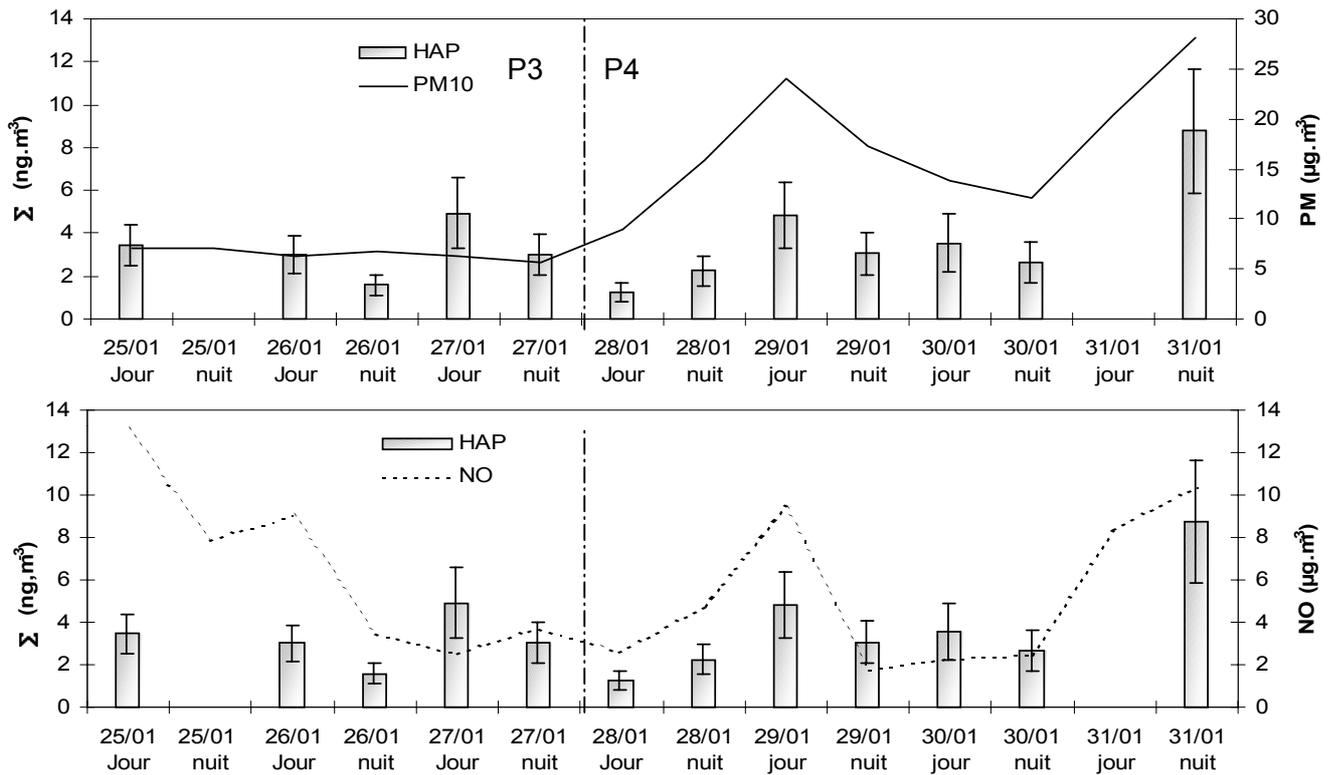
Modane					Orelle					
Période 4	Σ	PM 10	OC	EC	Période 4	Σ	PM 10	OC	EC	NO
Σ	1				Σ	1				
PM 10	0,426	1			PM 10	0,886	1			
OC	0,103	0,927	1		OC	0,696	0,940	1		
EC	0,643	0,775	0,846	1	EC	0,685	0,866	0,931	1	
					NO	0,812	0,928	0,890	0,753	1

Tableau III-9 : Corrélations entre Σ , PM10, OC et EC sur le site d'Orelle et Σ , PM10, EC, OC sur le site de Modane sur les deux périodes : hiver

Le tableau III.9. regroupe les corrélations calculées entre Σ , PM10, OC, EC et NO sur le site d'Orelle et celles entre Σ , PM10, OC et EC sur le site de Modane.

A Modane, seule une corrélation entre PM10 et OC est observée. Les concentrations en PM10 ne semblent donc pas liées aux variations des traceurs de combustions, témoignant de mélange d'aérosols dont la provenance de certains est sans doute lointaine.

Sur le site d'Orelle, aucune corrélation significative n'est observée durant la période 3 (période perturbée) mais de fortes corrélations apparaissent durant la période 4 (période anticyclonique). Ce phénomène est particulièrement remarquable pour Σ , EC avec NO et PM10 indiquant l'influence très importante des sources de combustions proches au cours de cette période. Dans de telles conditions, les polluants émis en contrebas du site par le trafic routier et autoroutier et par l'activité même du village d'Orelle peuvent s'accumuler et engendrer une pollution de type local. Cependant, ce phénomène ne semble pas se traduire par une augmentation significative de la concentration en HAP. Les figures III.15 illustrent bien le découplage entre les périodes sur le site d'Orelle.



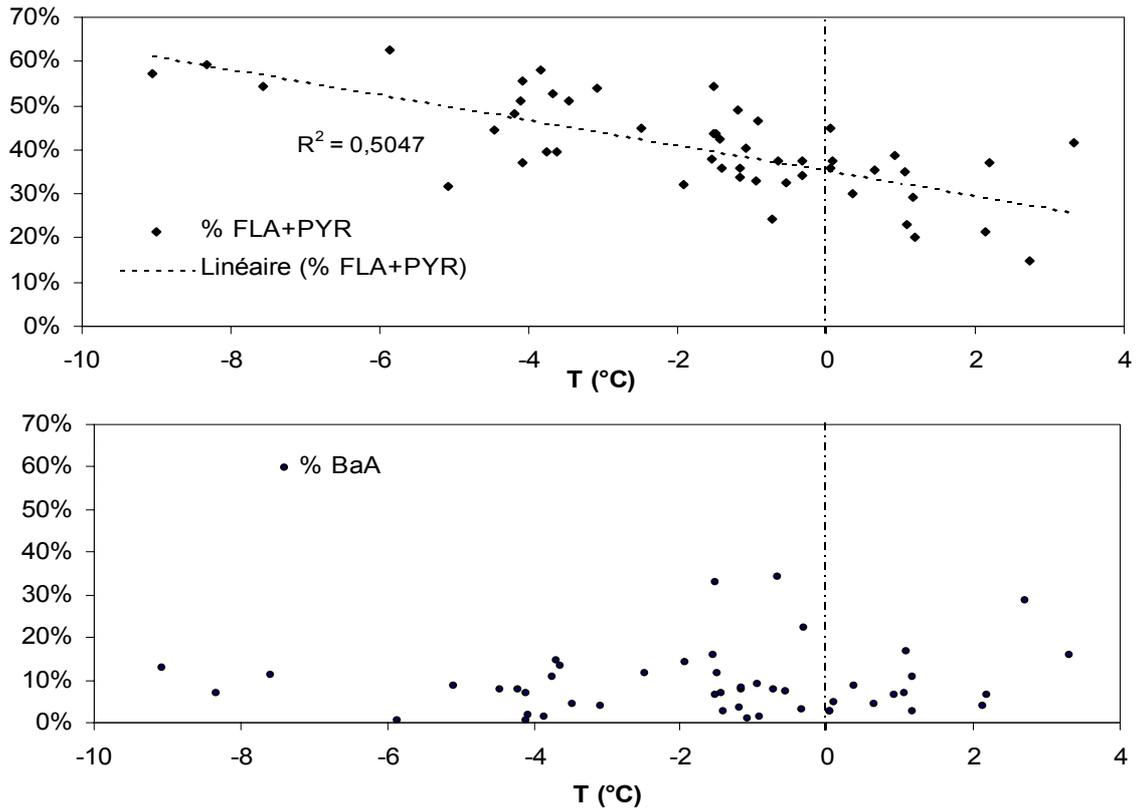
Figures III-15 : Covariations entre Σ et PM10 et entre Σ et NO à Orelle : hiver

III.3 Etude des sources

III.3.1 Etude des concentrations relatives des HAP

III.3.1.1 Influence de la température sur la contribution en FLA et PYR

Sur les figures III.16, sont reportées les contributions des FLA + PYR et BaA à la concentration totale en HAP, sur l'ensemble des sites lors de la campagne d'hiver, en fonction des températures moyennes.



Figures III-16 : Contributions des concentrations en FLA + PYR et en BaA à Σ : hiver

Les concentrations relatives des FLA + PYR (HAP majoritaires) sont anti-corrélées avec la température (figure III.16). Ainsi plus la température est basse, plus leur contribution est importante. Les raisons peuvent être multiples. D'une part, la température modifie la répartition gaz/particule. Pour le FLA et le PYR, majoritairement présents sous la forme gazeuse à la température de 20°C ($C_{\text{aérosol}}/C_{\text{gaz}} = 0,0036$ et $0,056$ respectivement pour le FLA et le PYR, selon Pankow et Bidleman, 1992), le déplacement de cet équilibre est important. De plus, l'adsorption d'HAP gazeux sur le filtre au cours du prélèvement peut devenir plus important quand la température ambiante est faible. D'autre part, bien que ces HAP ne soient spécifiques d'une source en particulier, nous ne pouvons pas exclure l'effet d'une source supplémentaire en hiver (chauffage au fuel..).

Pour le BaA, HAP quantifié le plus volatil après le FLA et le PYR ($C_{\text{aérosol}}/C_{\text{gaz}} = 1,2$, selon Pankow et Bidleman, 1992) nous ne remarquons aucune dépendance entre sa contribution à Σ et la température (figure III.16). Les variations de la température, dans la gamme rencontrée au cours de la campagne d'hiver, n'interféreront donc pas sur les concentrations relatives des autres HAP.

En conséquence, comme pour la campagne d'été, et afin de s'affranchir de l'influence de la température, le FLA et le PYR sont soustraits à Σ pour le calcul des concentrations relatives. Cette nouvelle concentration totale est notée Σ' .

III.3.1.2 Signatures chimiques des HAP en fonction des périodes

L'objectif de l'étude de la signature chimique des HAP est de tenter de distinguer l'influence relative de trois types de sources : véhiculaire essence, véhiculaire diesel et chauffage domestique par combustion de bois. Cette analyse est menée en considérant les contributions relatives en BgP+COR, en BF et en CHR à la concentration Σ' sur les différents sites. Egalement, compte tenu de l'importance des paramètres météorologiques sur la composition et les caractéristiques de l'aérosol, les périodes sont distinguées.

Pour un site et pour une période considérée, les profils en HAP sont très similaires. De plus, les matrices de corrélations entre HAP présentent des coefficients tous supérieurs à 0,9 sur chaque période. Des contributions relatives moyennes par période peuvent donc être extraites. Elles sont présentées dans le tableau III.10.

Sites	Période 1		Période 2	
	Clos de l'Ours	Les Houches	Clos de l'Ours	Les Houches
$T_{\text{moy}} (^{\circ}\text{C})$	- 4,4	-5,0	-1,0	-2,1
$\%(\text{BgP}+\text{COR}) / \Sigma'$	17 % ($\pm 3^*$)	9 % (± 2)	24 % (± 3)	13 % (± 2)
$\%(\text{BbF}+\text{BkF}) / \Sigma'$	19 % (± 3)	23 % (± 2)	17 % (± 2)	22 % (± 3)
$\%(\text{CHR}) / \Sigma'$	22 % (± 2)	23 % (± 1)	17 % (± 2)	18 % (± 4)

Sites	Période 3		Période 4	
	Modane	Orelle	Modane	Orelle
$T_{\text{moy}} (^{\circ}\text{C})$	-0,4	0,0	-1,5	-1,3
$\%(\text{BgP}+\text{COR}) / \Sigma'$	12 % (± 4)	14 % (± 1)	14 % (± 2)	16 % (± 2)
$\%(\text{BbF}+\text{BkF}) / \Sigma'$	26 % (± 3)	21 % (± 2)	21 % (± 1)	26 % (± 3)
$\%(\text{CHR}) / \Sigma'$	14 % (± 3)	19 % (± 2)	14 % (± 1)	15 % (± 1)

Tableau III-10 : Signatures chimiques des HAP : comparaison entre périodes, sites et vallées (hiver)

* : écart type sur les valeurs moyennes

Le rapport $(\text{BgP}+\text{COR})/\Sigma'$, caractérisant l'apport de type véhiculaire essence, est le plus élevé au Clos de l'Ours (env. 20%) confirmant la prépondérance de cette source sur ce site péri urbain. Elle est beaucoup plus faible sur le site des Houches (env. 11%) témoignant de son éloignement des voies de circulation.

Dans la vallée de la Maurienne, les rapports sont voisins. Cependant, la contribution de ces deux HAP est sensiblement plus forte sur le site d'Orelle. Compte-tenu de la topologie

de ce site, placé à l'endroit le plus étroit de la vallée, juste au dessus de la RN6 et à proximité immédiate de l'autoroute amenant au tunnel du Fréjus, ce résultat est très cohérent. Modane se caractérise par un apport en BgP et COR à Σ' proche de celui d'Orelle et est très inférieur à celui observé au Clos de l'Ours. L'influence des sources véhiculaires essence semble donc relativement homogène dans la vallée de la Maurienne mais nettement plus faible qu'à proximité de la ville de Chamonix. Des mécanismes de dispersion plus intenses en Maurienne que dans la vallée de Chamonix peuvent, là encore, être invoqués.

Pour les autres indicateurs comme le CHR et les BF, la situation est plus délicate à interpréter. En hiver, où le chauffage domestique est une source potentiellement importante, nous pouvons considérer le CHR comme indicateur de la combustion de bois. Pour les BF, bien que leur abondance soit principalement caractéristique des émissions de véhicules diesel, ils présentent également des taux d'émissions non négligeables lors des combustions de bois et principalement celles de résineux (Schauer et al, 2001).

Afin de mieux appréhender l'information fournie par les concentrations relatives en CHR et en BF, intéressons-nous aux changements de périodes et à leurs implications dans les modifications des signatures en HAP dans les deux vallées. Examinons les transitions entre périodes anticycloniques et perturbées, c'est-à-dire en passant des périodes 2 vers 1 et 3 vers 4 respectivement dans les vallées de Chamonix et de Maurienne.

Dans la vallée de Chamonix, cette transition s'accompagne, sur les deux sites, d'une forte diminution de l'apport en BgP et COR. Parallèlement à cette forte décroissance, nous notons une augmentation significative de la part en CHR en accord avec l'augmentation de la source liée au chauffage domestique pendant de la période anticyclonique froide. Les BF montrent, quant à eux, une légère augmentation de leurs concentrations relatives moyennes. Ils semblent donc liés, aussi, aux combustions bois, mais l'écart type associé aux moyennes, qui est du même ordre de grandeur que la variation enregistrée, ne permet pas de conclusions tranchées sur leur origine.

Dans la vallée de la Maurienne, sur le site d'Orelle, la transition entre période perturbée et anticyclonique s'accompagne d'une légère augmentation de la contribution des BgP et COR, et de manière plus importante de celles des BF. Dans le même temps, la contribution en CHR reste stable. Cette observation semble indiquer une augmentation de la contribution de la source véhiculaire sur le niveau d'HAP au site d'Orelle. Cette hypothèse est confirmée par l'enregistrement, au même moment, d'un accroissement de 14 % du trafic des poids lourds au barrage autoroutier de Saint Michel de Maurienne (7 km en aval d'Orelle) . De plus, au cours de la période 4, le régime de vent est orienté préférentiellement dans le sens d'une remontée de la vallée. Le site d'Orelle se trouve alors potentiellement sous l'influence des villes comme St Michel de Maurienne et de St Jean de Maurienne et du trafic autoroutier

en aval.

Sur le site de Modane, la situation est plus complexe. L'augmentation de la contribution en BgP+COR est accompagnée d'une diminution des concentrations relatives moyennes en BF et d'une stabilité de l'apport en CHR. L'augmentation du trafic des poids lourds ne semble donc pas influencer le site de Modane par une contribution plus importante des BF. De la même façon, une variation de la source liée au chauffage domestique par combustion de bois ne paraît pas responsable de la modification de la signature chimique en HAP. L'hypothèse la plus probable de l'absence de dépendance entre ces trois indicateurs est que le site de Modane est fortement influencé par une ou plusieurs autres sources difficilement caractérisables par les HAP, comme par exemple le chauffage au fuel.

Synthèse par site :

- au **Clos de l'Ours** la source principale semble être la source véhiculaire pour l'ensemble de la campagne de prélèvement. Lors de la période anticyclonique froide, la source liée aux combustions de bois apparaît également comme très importante ;
- aux **Houches**, site plus éloigné des sources, l'impact de la source véhiculaire semble moins important que celui du chauffage domestique ;
- a **Orelle** le trafic véhiculaire (en particulier celui des poids lourds) semble constituer la source principale de HAP ;
- a **Modane**, la signature en HAP est proche de celle d'Orelle, cependant elle présente une évolution différente à l'examen des changements de périodes. L'influence du trafic transalpin n'est pas observable et semble masquée par un apport lié à une source autre que le chauffage domestique par combustion de bois. Cette source supplémentaire pouvant être le chauffage au fuel.

III.3.2 Indicateurs de feux

Une autre approche pour déterminer l'influence des combustions de bois est de s'intéresser aux composés identifiés dans la MOP comme issus de cette source. Ils sont présentés plus en détail au Chapitre I, Partie I, §III.3.2.2.1. Parmi ces composés, 6 ont pu être quantifiés sur les différents échantillons collectés: le guaiacol, le syringol, la vanillin, l'acétosyringone, le coniferyl aldéhyde et le syringaldéhyde. Leurs structures sont présentées dans la figure III.17. Ils ont été identifiés sur la fraction polaire de l'échantillon et aucune trace n'a été détectée dans les blancs. La figure III.18 présente un exemple de chromatogramme de la fraction polaire (Clos de l'Ours, 16/01/01, 14-22h) ainsi que les pics caractéristiques des composés indicateurs de feux identifiés. Malgré leur polarité, ils sont bien

résolus par la colonne chromatographique de type CP-Sil 5 (équivalent HP-1MS).

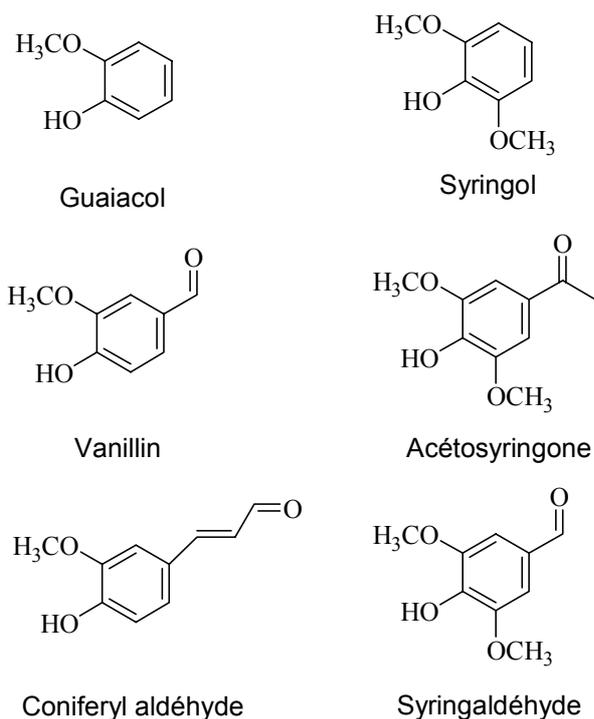


Figure III-17 : 6 composés indicateurs de combustions de bois identifiés et quantifiés : hiver

Lors de la campagne d'hiver, les sites instrumentés, pour le prélèvement de la MOP étaient : le Clos de l'Ours et le Plan de l'Aiguille pour la vallée de Chamonix et Orelle et Sollières pour la vallée de la Maurienne. Les échantillons ont été collectés sur l'ensemble de la période à raison de 3 échantillons par jour selon le rythme : 6h/14h ; 14h/22h ; 22h/6h. Ces 6 composés ont été identifiés quasi systématiquement sur les échantillons prélevés au Clos de l'Ours mais sont totalement absents de ceux collectés au Plan de l'Aiguille, témoignant du total découplage existant entre ces deux sites en hiver. Dans la vallée de la Maurienne, seuls quelques composés ont pu être identifiés : la vanillin, le syringaldéhyde sur les deux sites plus le syringol à Orelle.

Le levoglucosan, traceur de la combustion de biomasse (Simoneit et al, 1999), a pu être identifié sur les échantillons du Clos de l'Ours mais son pic caractéristique, à l'image du chromatogramme de la figure III.18, n'est absolument pas défini, rendant sa quantification impossible.

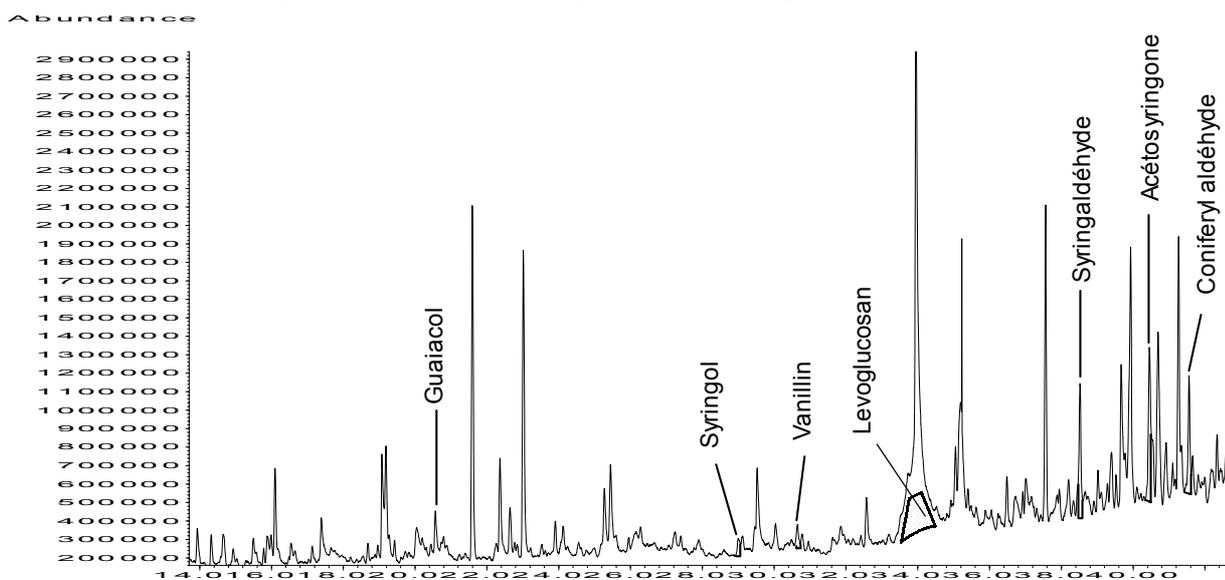


Figure III-18 : Chromatogramme de la fraction polaire d'un échantillon collecté au Clos de l'Ours (16/01/01, 14-22h) : présentation des composés indicateurs de feux.

	Clos de l'Ours		Plan	
	Période 1	Période 2	Période 1	Période 2
Σ_f (ng.m ⁻³)	135 (± 22*)	101 (± 15)	<dl	<dl

	Orelle		Sollières	
	Période 3	Période 4	Période 3	Période 4
Σ_f (ng.m ⁻³)	2 (± 2)	5 (± 4)	9 (± 6)	19 (± 12)

Tableau III-11 : Récapitulatif des concentrations totales en indicateurs de feux : hiver

Σ_f : somme de concentrations en guaiacol, syringol, vanillin, acéteosyringone, syringaldéhyde et coniferyl aldéhyde

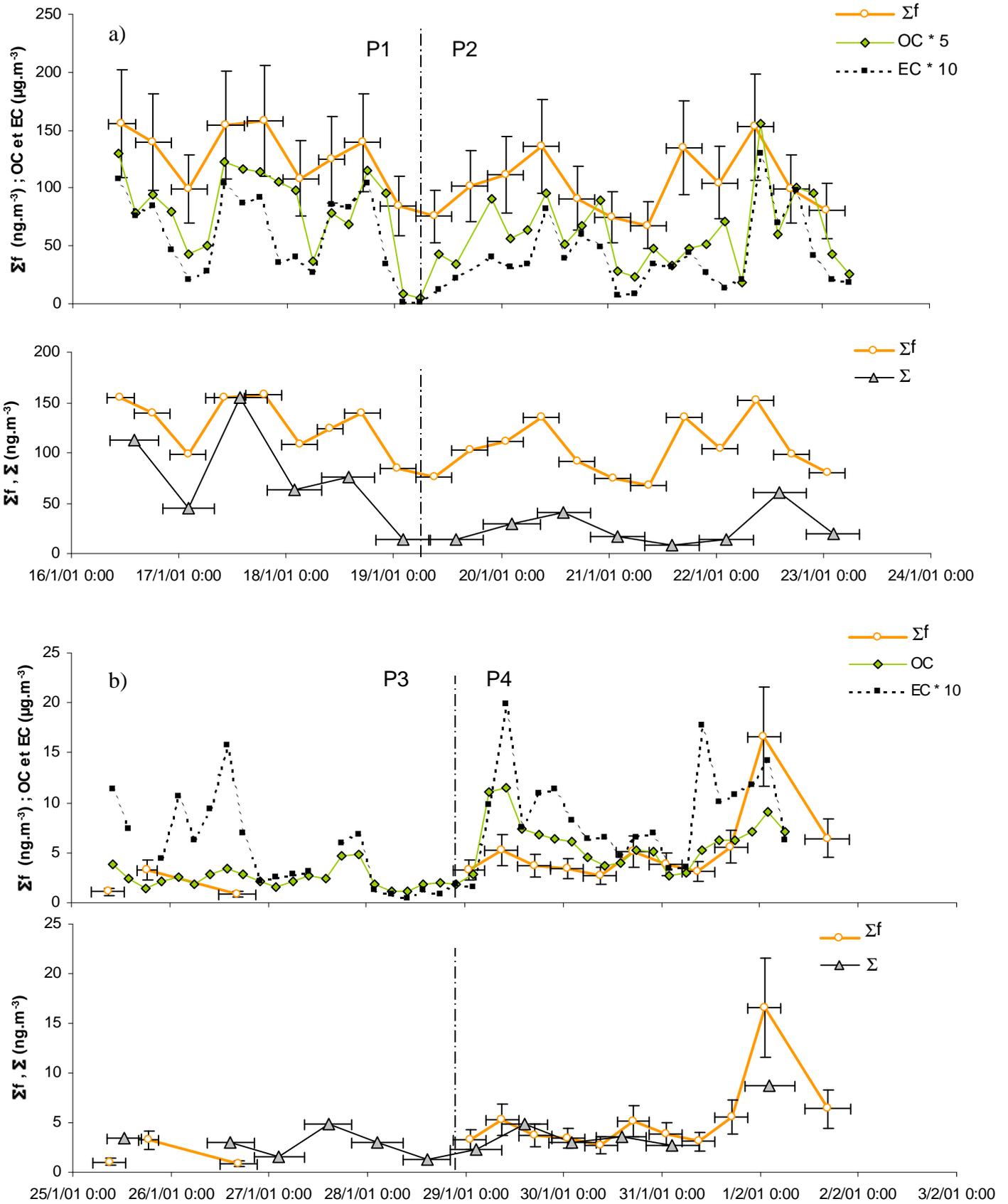
<dl : sous limite de détection ; * : écart type sur les valeurs moyennes

Le tableau III.11 regroupe les concentrations totales Σ_f , sommes des concentrations des différents indicateurs de feux quantifiés, sur chaque site et pour chaque période. Le Clos de l'Ours présente les concentrations les plus élevées, tous sites et toutes périodes confondus. Elles sont d'un à deux ordres de grandeur supérieures à celles observées sur les sites de Maurienne. L'influence des périodes est également notable avec des concentrations toujours supérieures lors des périodes anticycloniques. Ce phénomène apparaît cependant comme relativement moins marqué au Clos de l'Ours. Ces résultats sont en très bon accord avec la discussion menée sur la signature chimique des HAP.

Les figures III.19 présentent les évolutions hebdomadaires de Σ_f , OC, EC et Σ sur les sites du Clos de l'Ours et d'Orelle.

Au Clos de l'Ours, les concentrations en indicateurs de feux montrent, à l'image de l'EC et de l'OC, une variabilité journalière bien prononcée avec des minima nocturnes. Cette périodicité est particulièrement marquée lors la période 1 mais devient plus diffuse au cours de la seconde période. De même, les différents niveaux Σ_f , Σ , EC et OC présentent de très bonnes corrélations au cours de la période anticyclonique, confirmant l'importance de la source liée aux combustions de bois durant cette période. Ces corrélations deviennent ensuite moins étroites.

La forte diminution de la concentration totale en HAP observée à partir du 19 janvier, est complexe à interpréter. En effet, bien que les niveaux moyens de Σ_f entre période soient différents, son évolution hebdomadaire ne montre pas de rupture significative lors de la transition. L'importance de cette source apparaît donc quasi constante sur la semaine de prélèvement.



Figures III-19 : évolutions hebdomadaires de Σf , OC, EC et Σ ; a) Clos de l'Ours b) Orelle

Sur le site d'Orelle, aucune périodicité jour/nuit n'est observée pour Σ_f . La variabilité des concentrations s'exprime avec les périodes. Au cours de la période 3, période perturbée, les niveaux très faibles de Σ_f paraissent découplés de EC, OC et Σ . Nous ne disposons cependant pas de suffisamment de points de mesures, au cours de cette première partie de campagne, pour aller plus avant dans l'interprétation. Au cours de la période anticyclonique, les différentes concentrations augmentent significativement et présentent des dépendances relativement importantes, en particulier entre Σ_f et Σ . Cependant, le rapport moyen Σ_f/Σ est, à Orelle, deux fois moins important que celui observé au Clos de l'Ours (1,3 à Orelle et 2,4 au Clos de l'Ours). Donc, si la dépendance entre Σ et Σ_f peut laisser entrevoir une influence significative de la combustion de bois sur la concentration en HAP à Orelle, la différence des rapports Σ_f/Σ souligne que cette influence est moindre à Orelle qu'elle ne l'est à Chamonix. Enfin, le village d'Orelle étant très peu peuplé et l'habitat clairsemé, et en considérant le basculement de la circulation des masses d'air, les composés émis lors de la combustion de bois semblent donc plutôt provenir des centres urbanisés en aval du site que résulter de processus d'accumulation des émissions purement locales.

III.4 Processus de vieillissement de l'aérosol : étude du rapport BeP/(BeP+BaP)

Dans les échantillons d'hiver, aucune trace de nopinone n'a été détectée. Les très faibles concentrations en β -pinène, précurseur de la nopinone, sur les différents sites (< 0.07 ppbv) en sont la principale cause. Les processus de vieillissement seront donc abordés par l'étude du rapport BeP/(BeP+BaP). Les valeurs moyennes de ce rapport sont regroupées pour chaque site et chaque période dans le tableau III.12.

	Clos de l'Ours		Houches	
	Période 1	Période 2	Période 1	Période 2
BeP/(BeP+BaP)	0,63 ($\pm 0,04^*$)	0,59 ($\pm 0,05$)	0,72 ($\pm 0,04$)	0,66 ($\pm 0,06$)

	Modane		Orelle	
	Période 3	Période 4	Période 3	Période 4
BeP/(BeP+BaP)	0,59 ($\pm 0,08$)	0,57 ($\pm 0,06$)	0,61 ($\pm 0,02$)	0,56 ($\pm 0,06$)

Tableau III-12: Rapport moyen BeP/(BeP+BaP) pour chaque période et chaque site : hiver

*: écart type sur les valeurs moyennes

Le rapport BeP/(BeP+BaP) est sensiblement supérieur dans la vallée de Chamonix mais les différences entre vallées sont moins prononcées en hiver qu'en été. Là encore, la variabilité du rapport s'exprime plus en fonction des périodes météorologiques.

Dans la vallée de Chamonix, ce rapport est plus élevé lors de la période anticyclonique (0,67 en moyenne sur les deux sites pour la période 1 contre 0,62 pour la période 2). Sur le site des Houches, cette tendance est plus marquée. La valeur la plus élevée (0,72), tous sites et toutes périodes confondus, est observée sur ce site au cours de la période anticyclonique. Ce résultat indique un aérosol âgé confirmant l'hypothèse d'une pollution à l'échelle de la vallée engendrée par la formation de fortes couches d'inversion. Cette nappe de pollution n'est cependant pas homogène sur l'ensemble de la vallée et chaque site est influencé par des émissions locales comme en attestent les différences observées dans la signature chimique en HAP et les différentes corrélations effectuées précédemment, notamment avec NO. Egalement le rapport BeP/(BeP+BaP) plus faible au Clos de l'Ours témoigne d'un aérosol plus jeune qu'il ne l'est aux Houches à la même période et de la forte activité régnant à proximité du site.

Dans la vallée de la Maurienne, la différenciation entre périodes est peu marquée, même s'il apparaît une légère tendance, surtout perceptible à Orelle. Mais, contrairement à Chamonix, les rapports BeP/(BeP+BaP), sont plus faibles au cours de la période anticyclonique que lors de la période perturbée suggérant l'influence de sources plus proches. A Modane, l'homogénéité des rapports entre les deux périodes suggère l'influence de sources proches en accord avec l'étude de la signature des HAP.

IV Variations saisonnières

Le tableau III.13 récapitule les concentrations moyennes hebdomadaires lors des campagnes d'été et d'hiver en PM10 et sa fraction carbonée et en HAP

	PM 10 ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		OC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		EC ($\mu\text{g.m}^{-3}$)		Σ (ng.m^{-3})	
	été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver
Clos de l'Ours	28,0	24,3	9,6	13,8	2,0	4,9	1,3	48
Houches	27,7	13,1	nd	12,2	nd	1,3	nd	18
Plan de l'Aiguille	21,2	3,8	5,2	2,1	0,6	0,1	nd	nd
Modane	27,2*	12,9	nd	7,4	nd	1,5	0,8*	9,7
Orelle	29,4*	12,6	5,0*	4,2	0,9*	0,7	nd	3,5

Tableau III-13 : Variations saisonnières des concentrations moyennes en PM10 et de sa fraction carbonée et en HAP

* : épisode saharien inclus

IV.1 Variations saisonnières des concentrations en HAP

La concentration totale moyenne des HAP est très significativement plus élevée l'hiver que l'été. Sur les sites du Clos de l'Ours et de Modane, elle est respectivement de 1,3 et 0,8 ng.m⁻³ en été et de 48 et 9,7 ng.m⁻³ en hiver. L'augmentation de Σ en hiver est beaucoup plus marquée au Clos de l'Ours, avec un rapport hiver/été de 35 pour un rapport de 12 à Modane. Ces variations saisonnières sont habituellement observées avec un rapport hiver/été compris entre 4 et 10 (Carrichia et al, 1999 ; Menichini, 1992 ; Dörr et al, 1996 ; Harrison et al, 1996 ; Halshall et al, 1994 ; Aceves and Grimalt, 1993 ; Kiss et al, 1998).

Ce très fort accroissement de la concentration en HAP l'hiver est la conséquence cumulée:

- de l'apport supplémentaire des sources liées au chauffage domestique ;
- de processus de dégradation plus intenses en été. Ceci est vérifié par les rapports BeP/(BeP+BaP) qui sont sensiblement inférieurs en hiver. Egalement de tous les HAP, le BaP est celui qui présente le plus fort ratio hiver/été (57 au Clos de l'Ours et 44 à Modane), confirmant l'impact des processus de dégradation sur les variations saisonnières ;
- du déplacement de l'équilibre Gaz/Particule vers la phase solide, induite par les faibles températures hivernales.

Les fortes différences observées entre les vallées peuvent s'expliquer essentiellement par la dynamique : la formation de couches d'inversions proches du sol empêche la dispersion des polluants. Même s'il est difficile de caractériser concrètement ce genre d'événements avec les seules données chimiques dont nous disposons, tout laisse à penser qu'ils se sont produits dans la vallée de Chamonix lors de la période anticyclonique. Les mécanismes de dispersion apparaissent plus efficaces en Maurienne, au moins, lors des campagnes de prélèvements.

Enfin, les importants niveaux de concentrations en HAP rencontrés l'hiver, pouvant atteindre des valeurs exceptionnellement élevées (155 ng.m⁻³ au Clos de l'Ours), ne sont pas sans poser de problème du point de vue santé publique. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de norme officielle, qu'elle soit française ou européenne, pour ces composés. Néanmoins, un panel d'experts sur la qualité de l'air nommé par le gouvernement britannique a fixé, récemment, une concentration maximum pour le BaP à 0,25 ng.m⁻³ (Dimashki et al, 2001). L'Italie a, aussi, mis en place un objectif de qualité normé pour le BaP de 1 ng.m⁻³ (Menichini et al, 1999). Ces valeurs sont ambitieuses dans le contexte des vallées alpines et particulièrement à Chamonix en hiver. En effet la concentration moyenne en BaP sur l'ensemble de la période est, au Clos de l'Ours, de 2,5 ng.m⁻³ avec une valeur maximale de 4,2 ng.m⁻³. Aux Houches, la concentration moyenne en BaP est de 0,8 ng.m⁻³ (valeurs

comprises entre 0,2 et 2,0 ng.m⁻³). Pour la vallée de la Maurienne, la situation est moins critique. Les concentrations moyennes en BaP sont de 0,70 ng.m⁻³ (0,17–1,05) et 0,22 ng.m⁻³ (0,06–0,6) respectivement sur les sites de Modane et d'Orelle. En été, les concentrations en BaP sont toujours inférieures à 0,25 ng.m⁻³.

IV.2 Variations saisonnières des concentrations en PM10 et de sa fraction carbonée

Si, pour les études comparatives entre sites et vallées pour chaque campagne, les conséquences de l'artefact lié à l'utilisation d'une ligne de prélèvement chauffée pour la mesure des PM10 (cf § III.2.2) n'intervenaient que de façon négligeable dans la validité de la discussion, l'étude de la variabilité saisonnière des concentrations en PM10 est plus délicate. A l'heure actuelle, il est très difficile de quantifier la fraction des composés organiques effectivement volatilisés dans la ligne de prélèvement. Nous pouvons cependant supposer qu'elle est plus importante en hiver où les modifications, au cours de la transition air ambiant/ligne de prélèvement, des conditions d'équilibre entre les phases gazeuses et particulaires sont plus brutales qu'en été. Il résulte donc une sous-estimation des concentrations en PM10 plus importante l'hiver que l'été obligeant à certaines précautions dans les comparaisons directes entre les saisons. L'information sur la variabilité saisonnière des rapports EC/PM10 et OC/PM10 se trouve, par conséquent, modifiée.

Néanmoins, les valeurs moyennes des concentrations en PM10 sont systématiquement nettement plus élevées en été qu'en hiver à l'exception du site du Clos de l'Ours où les concentrations moyennes peuvent être considérées comme équivalentes. Cette différence saisonnière est particulièrement marquée sur le site du Plan de l'Aiguille, où les concentrations moyennes sont respectivement 21,2 et 3,8 µg.m⁻³ en été et en hiver, soulignant l'importance des conditions météorologiques dans les processus de dispersion des polluants et leur transfert vers les hautes altitudes. Si, en hiver, le découplage entre les couches au sol et la troposphère libre est très prononcé, il semble moins apparent en été. Ceci est bien confirmé par les études menées sur la nopinone l'été et sur les indicateurs de feux l'hiver. La baisse générale des concentrations en PM10, entre l'été et l'hiver, est également très sensible sur les sites des Houches et de Maurienne. Cette décroissance des concentrations peut s'expliquer par la conjonction de plusieurs phénomènes :

- la diminution de la formation d'aérosols secondaires essentiellement liée à la baisse des températures et des concentrations en précurseurs et principalement de ceux d'origine biogénique ;
- la diminution des émissions naturelles d'origine crustale du fait de la couverture neigeuse en hiver ;

- la diminution des apports extérieurs liée à des mécanismes de ventilation plus intenses en été.

Sur le site du Clos de l'Ours, les concentrations moyennes en EC sont significativement plus élevées en hiver ($13,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) qu'en été ($9,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), avec des concentrations 2 à 3 fois plus importantes durant la période froide. Compte-tenu de la baisse concurrente de la concentration en PM10, probablement surévaluée, la contribution massique de l'EC passe de 7 à 20 %. Cette constatation est un fait très marquant et souligne l'importance extrême des sources de combustion sur la composition chimique de l'aérosol dans la vallée de Chamonix, l'hiver.

Sur le site d'Orelle, l'hiver est au contraire caractérisé par une légère diminution de la concentration moyenne en EC par rapport aux concentrations estivales. Mais les niveaux restent comparables. Cependant, la forte baisse des concentrations en PM10 entraîne une augmentation de la contribution de l'EC aux PM10 qui passe de 3% en été à 5% en hiver. Il est toutefois délicat de tirer des enseignements précis de ce résultat, compte-tenu du faible écart observé et de la variabilité sur les mesures en PM10.

Pour l'OC, les concentrations moyennes hivernales sont, comparativement à l'été, légèrement supérieures sur le site du Clos de l'Ours mais sensiblement inférieures à Orelle et au Plan de l'Aiguille. Les concentrations en OC sont régies par des processus antagonistes, rendant les comparaisons directes entre les saisons délicates. L'hiver, l'augmentation des émissions primaires anthropiques, principalement liées au chauffage domestique, et les faibles températures, favorisant la condensation des espèces gazeuses, entraînent une augmentation des concentrations en OC. Parallèlement, les émissions primaires biogéniques particulières (alcanes, esters, ...) et gazeuses (terpènes), précurseurs d'aérosols secondaires, sont également très limitées et engendrent une baisse des concentrations en OC. Compte-tenu des différents résultats discutés jusqu'ici, il semble que la diminution de l'apport en aérosol organique primaire et secondaire d'origine biogénique, l'hiver, ne soit pas compensé par l'apport des émissions anthropiques à Orelle et au Plan de l'Aiguille. A l'inverse, la forte influence du chauffage domestique au Clos de l'Ours apparaît comme responsable de l'augmentation des concentrations en OC.

V Approches complémentaires

V.1 Etude du rapport Σ/EC

Le rapport Σ/EC est relativement peu étudié dans la littérature en comparaison avec d'autres rapports comme ceux entre HAP ou OC/EC. Récemment, Watson et Chow (2002) l'ont utilisé pour appréhender les processus photochimiques au cours d'un épisode particulier

de pollution. Les HAP et l'EC sont issus des mêmes sources. L'EC étant inerte chimiquement, la dégradation des HAP entraîne une diminution de ce rapport. Ce raisonnement suppose, cependant, qu'à l'émission le rapport HAP/EC soit équivalent pour toutes les sources, ou qu'il n'y ait pas de modifications dans l'influence relative de chacune d'entre elles sur la période où le rapport est étudié.

L'objectif de cette étude est de montrer l'utilité de ce rapport dans la caractérisation des sources de l'aérosol.

Le tableau III.14 regroupe les rapports Σ/EC calculés à partir de données de la littérature pour les deux principales sources mises en évidence au cours de la campagne d'hiver : la source véhiculaire et la combustion de bois.

Type de Sources	$\Sigma^{(*)}/EC$ (‰)	Observations	Références
Véhicules légers catalysés (essence)	6,51	Départ a froid (cycle urbain) ; moyenne sur 7 véhicules (année de fabrication : 1977 / 1983)	Rogge et al, 1993a
Poids lourd (diesel)	0,37	Cycle routier ; moyenne sur 2 poids lourds	Rogge et al, 1993a
Véhicules légers catalysés (essence)	1,47[‡]	Cycle urbain ; moyenne sur 9 véhicules (année de fabrication : 1981 / 1994)	Schauer et al, 2002a
Véhiculaire ambiant (Tunnel)	2,07[‡]	Tunnel (Los Angeles)	Fraser et al, 1998
Véhiculaire ambiant (Tunnel)	1,7[†] (0,9-2,9)	Tunnel (San Francisco) moyenne sur 5 prélèvements	Miguel et al, 1998
Combustion de bois	102[‡] 31[‡] 17[‡]	type de bois : Pin type de bois : Chêne type de bois : Eucalyptus	Schauer et al, 2001 Schauer et al, 2001 Schauer et al, 2001
Combustion de conifères	65 (24-187)	moyenne sur 6 types de bois	Oros et Simoneit, 2001a
Combustions d'arbres à feuilles caduques	84 (25-382)	moyenne sur 5 types de bois	Oros et Simoneit, 2001b

Tableau III-14 : rapport Σ/EC en fonction de différents types de sources

(*) : Somme des 11 HAP en phase particulaire considérés dans notre étude ;

[‡] : Σ calculée sans le COR ; [†] Σ calculée sans le COR et le BeP ;

les valeurs entre parenthèses correspondent aux valeurs extrêmes

Les valeurs de Σ/EC sont, pour la source véhiculaire, comprises entre 6,5 et 0,4 ‰. La valeur haute est obtenue pour des véhicules de fabrication ancienne (entre 1977 et 1983) et nous pouvons raisonnablement considérer que de tels véhicules ne sont plus en circulation aujourd'hui. En excluant cette valeur haute, Σ/EC est, pour la source véhiculaire, inférieur à 3 ‰. Pour la source liée aux combustions de bois, la variabilité du rapport est beaucoup plus importante (entre 17 et 382 ‰). Cette valeur est systématiquement très supérieure à celles observées pour les émissions véhiculaires.

Il existe donc bien une différence importante du rapport Σ/EC entre ces deux types de sources à l'émission.

Le tableau III.15. présente les valeurs moyennes du rapport Σ/EC sur chaque site dans les deux vallées au cours de la campagne d'hiver.

	Clos de l'Ours		Houches	
Σ/EC (‰)	9,6 (\pm 4,0*)		20,4 (\pm 14,2)	
	<i>Période 1</i>	<i>Période 2</i>	<i>Période 1</i>	<i>Période 2</i>
Σ/EC (‰)	13,9 (\pm 3,3)	7,3 (\pm 2,3)	16,8 (\pm 7,1)	22,7 (\pm 9,5)

	Modane		Orelle	
Σ/EC (‰)	8,10 (\pm 3,9)		7,20 (\pm 3,2)	
	<i>Période 3</i>	<i>Période 4</i>	<i>Période 3</i>	<i>Période 4</i>
Σ/EC (‰)	7,9 (\pm 4,7)	8,3 (\pm 3,4)	7,9 (\pm 2,5)	6,9 (\pm 3,8)

Tableau III-15 : Rapport moyen Σ/EC sur les différents sites des vallées de Chamonix et de Maurienne

Les valeurs du rapport Σ/EC sont globalement comprises entre 6,9 et 22,7 ‰. Elles sont donc intermédiaires entre celles calculées à l'émission pour les deux sources investiguées, suggérant, en première approche, l'influence conjointe de la source véhiculaire et des combustions de bois. Les moyennes les plus élevées sont rencontrées dans la vallée de Chamonix et particulièrement aux Houches, en accord avec une part plus importante des combustions de bois dans cette vallée et sur ce site.

Dans la vallée de la Maurienne, les valeurs sont significativement plus faibles que dans la vallée de Chamonix (15,5 ‰ en moyenne sur les deux sites à Chamonix contre 7,6 ‰ en Maurienne). Ceci est cohérent avec l'influence marquée de la combustion de bois dans la vallée de Chamonix. Elles sont relativement plus homogènes que dans la vallée de Chamonix et l'influence des périodes n'est pas très marquée. L'augmentation du trafic autoroutier lors de la transition entre les périodes 3 et 4 n'est pas clairement observable, compte tenu de la variabilité des rapports, mais on note néanmoins une légère diminution du rapport Σ/EC lors de cette transition. Cependant, une importance plus grande des processus de dégradation au cours de la période anticyclonique peut également contribuer à la diminution du rapport.

Dans la vallée de Chamonix, les variations du rapport Σ/EC entre sites et périodes sont plus tranchées. En moyenne sur la semaine, le rapport Σ/EC est beaucoup plus élevé sur le site des Houches (20,4 ‰) que sur celui du Clos de l'Ours (9,6 ‰) et la différence s'accroît lors de la seconde période. Au cours de la période 1, la différence entre les deux sites est moins prononcée mais la valeur du rapport demeure supérieure aux Houches (16,8 ‰ contre 13,9 ‰ au Clos de l'Ours). L'hypothèse d'une pollution à l'échelle de la vallée au cours de cette première période semble donc vérifiée. Le site des Houches est soumis à cette pollution à moyenne échelle mais est également influencé par des émissions locales liées au chauffage

domestique. Au Clos de l'Ours, la valeur légèrement plus faible du rapport Σ/EC traduit l'importance relative des émissions liées au trafic véhiculaire au sein de la ville de Chamonix. Au cours de la seconde période, période perturbée, ce phénomène de pollution à l'échelle de la vallée semble disparaître au profit d'influences plus locales : essentiellement le trafic véhiculaire au Clos de l'Ours et le chauffage domestique aux Houches.

Cette forte dichotomie dans l'influence relative des sources entre périodes explique la non homogénéité entre les rapports Σ/PM_{10} et EC/PM_{10} observée au paragraphe II.2.2. Les différences, entre périodes, des dépendances entre Σ et PM_{10} relevées au Clos de l'Ours (figure III.14) apparaissent également comme étroitement liées à ce phénomène.

Enfin, lors de la campagne d'été, le rapport Σ/EC était au Clos de l'Ours de 0.65 ‰ traduisant à la fois l'absence des combustions de bois et très certainement l'influence des processus de dégradation des HAP plus important. En effet, la valeur estivale du rapport Σ/EC correspond à une valeur basse des rapports calculés à l'émission (tableau III.13).

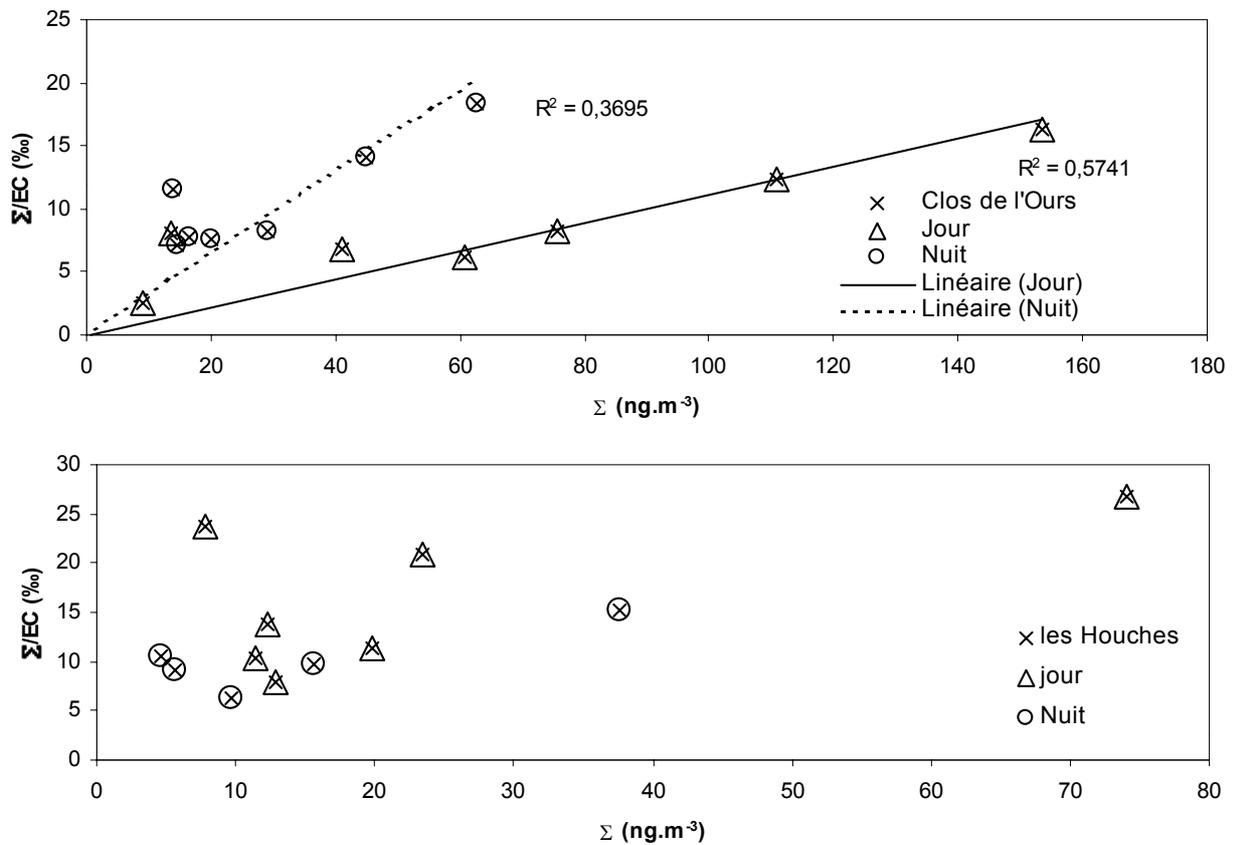
L'étude des rapports moyens est donc en parfait accord avec les différentes approches développées jusqu'à présent. Néanmoins, la forte variabilité observée sur ce rapport rend l'information qu'il contient plus « floue » et il conviendra de l'utiliser comme un outil complémentaire à l'interprétation.

Cependant, une étude plus approfondie du rapport Σ/EC met en évidence des phénomènes non encore observés. Les figures III.20 reportent les rapports Σ/EC en fonction de la concentration totale Σ sur les deux sites de la vallée de Chamonix pour la campagne d'hiver. Aux Houches et au Clos de l'Ours, les rapports Σ/EC les plus élevés sont observés pour les concentrations en HAP les plus grandes, témoignant de l'importance des feux de bois sur les concentrations ambiantes en HAP. Sur les sites de la vallée de la Maurienne, il n'apparaît aucune relation entre la valeur du rapport et la concentration en HAP.

De plus, au Clos de l'Ours, deux corrélations bien distinctes sont rencontrées. Mais, ici, il faut distinguer non pas les périodes météorologiques mais la nuit et le jour. En effet, la nuit, les rapports Σ/EC révèlent des valeurs plus élevées que le jour, à concentration totale en HAP égale. Cette différenciation peut être due à deux effets :

- un effet de source : la nuit, le trafic véhiculaire est très limité et la source prépondérante est la source liée aux combustions de bois. Le rapport Σ/EC y est donc élevé. Durant la journée, l'apport des émissions véhiculaires fait chuter le valeur du rapport ;
- un effet de dégradation : au cours de la journée, les HAP sont dégradés (par photolyse ou réactions chimiques hétérogènes) tandis que l'EC, inerte, n'est pas modifié. En

considérant les apports des différentes sources constants, les rapports Σ/EC de la journée sont donc plus faibles que ceux de la nuit.



Figures III-20 : Rapports Σ/EC en fonction de la concentration totale en HAP sur les sites du Clos de L'Ours et des Houches : hiver

L'influence relative de ces deux effets est difficilement quantifiable. Cependant les valeurs les plus élevées du rapport Σ/EC sont rencontrées lors de la période anticyclonique où les processus de photo dégradation des HAP sont, a priori, les plus intenses. Egalement le rapport $\text{BeP}/(\text{BeP}+\text{BaP})$ ne montre aucun comportement particulier différenciant la nuit du jour. Enfin, le rapport OC/EC présente, au Clos de l'Ours, une évolution singulière (figure III.21). Il apparaît, en effet, une variation journalière marquée avec des maxima nocturnes.

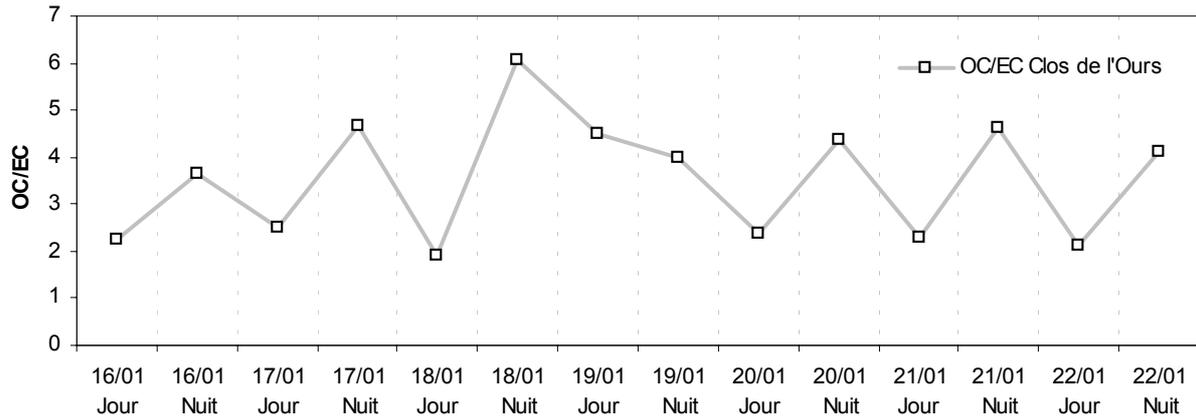


Figure III-21 : Evolution du rapport OC/EC : Clos de l'Ours hiver

Ce comportement ne met donc pas en évidence d'apport supplémentaire à l'OC lié à la formation d'aérosols secondaires.

Par conséquent, si l'effet de dégradation ne peut être négligé, l'effet de source semble prépondérant sur la variabilité du rapport Σ/EC .

V.2 Approche CMB (*Chemical Mass Balance*)

V.2.1 Présentation

V.2.1.1 Approche théorique

La composition chimique des émissions peut être utilisée pour estimer la contribution des sources aux échantillons collectés en site récepteur (Pistikopoulos et al, 1990a ; Schauer et al, 1996 ; Schauer et Cass, 2000 ; Schauer et al, 2002b ; Li et Kamens, 1993 ; Cass et McRae, 1983 ; Rogge et al, 1996). Une méthode utile pour assigner aux concentrations ambiantes des composés particuliers une contribution des sources, est la technique du bilan de matière (*Chemical Mass Balance -CMB-*). Dans la méthode CMB, un bilan de masse est construit. Dans ce bilan, la concentration des constituants d'un échantillon ambiant donné est décrite comme résultant d'une combinaison linéaire des compositions chimiques relatives des sources. La concentration d'un constituant i sur le site k , C_{ik} , peut s'écrire :

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^m f_{ijk} \cdot a_{ij} \cdot s_{jk} \quad (1) \text{ (Schauer et al, 1996)}$$

où

- s_{jk} est la contribution à la concentration en particules observée sur le site k et originaire de la source j ;
- a_{ij} est la concentration relative du composé i dans les émissions de la source j ;

- f_{ijk} est le coefficient de fractionnement qui caractérise les modifications de a_{ij} au cours du transport de la source j vers le site k . Le coefficient de fractionnement prend en compte l'appauvrissement du constituant i engendré par des processus tels que le dépôt sec ou humide, les transformations chimiques ou l'évaporation. Il peut également être utilisé pour expliciter l'enrichissement en constituant i dû à des processus de formation ou de condensation.

Le coefficient de fractionnement est le plus délicat à appréhender et à mettre en équation. Mais en ne considérant que les composés dont le coefficient f_{ijk} est proche de l'unité, la connaissance des compositions chimiques des sources et des échantillons ambiants permet la résolution du système d'équations (1) et le calcul des contributions de sources (s_{jk}).

V.2.1.2 Résolution des équations et application aux HAP

La résolution du système d'équations (1) a été réalisée à l'aide du logiciel CMB8 (Watson et al, 1997 ; Watson et al, 1998).

Ce logiciel est conçu pour calculer les contributions des sources aux PM10 ou aux PM2.5. Il a également été utilisé pour la spéciation des sources des COV (Watson et al, 2001).

Globalement, deux fichiers d'entrée sont nécessaires. Le premier est constitué des données ambiantes, c'est-à-dire des concentrations mesurées sur les différents sites. Il comprend toutes les données relatives aux prélèvements (site, date, heure de début de prélèvement et durée), les concentrations mesurées des particules (PM10 ou PM2,5) et celles des composés sélectionnés pour la résolution des équations. Le second fichier regroupe les profils des principales sources d'émission pour les composés sélectionnés, ces profils étant établis par rapport à la masse en particules (PM10 ou PM2,5).

Dans le cadre de notre étude, les concentrations en particules ont été remplacées par les concentrations totales des différents HAP pris en compte pour la résolution du système d'équations (1), et les profils de sources ont été établis sur cette même base de HAP.

V.2.2 Applications aux résultats obtenus

Pour que les résultats fournis par le modèle soient représentatifs, plusieurs conditions doivent être réunies. D'abord, si le coefficient de fractionnement, f_{ijk} , dans l'équation (1) doit être égal à un, alors les espèces chimiques pour lesquelles les équations d'équilibre de matière sont écrites doivent être suffisamment stables pour être conservées au cours du transport de leurs sources au site récepteur. Les proportions relatives des composés ne doivent donc pas être significativement modifiées par des processus de volatilisation ou d'adsorption, ou par des réactions chimique ou photochimique. Enfin, toutes les sources majeures de chaque

composé doivent être introduites dans le modèle. Ces sources doivent également présenter des profils bien différenciés afin d'éviter des problèmes de colinéarité.

V.2.2.1 Choix des HAP

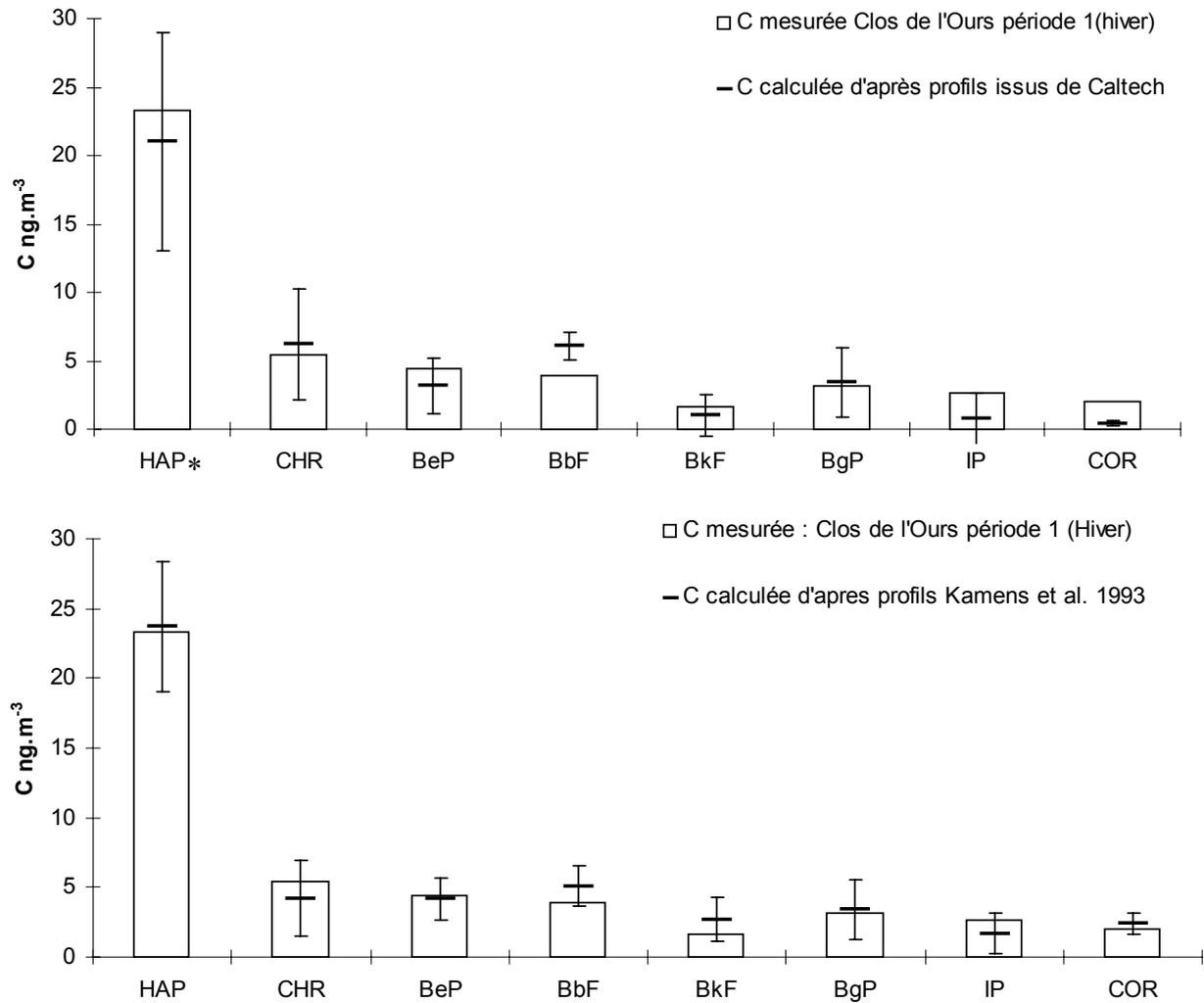
Afin de remplir la première condition imposée, tous les HAP n'ont pas été conservés. Le FLA et le PYR ont été exclus essentiellement à cause des modifications de l'équilibre gaz/particules susceptibles d'intervenir entre les sources et le site de mesures. Le BaP n'a pas été pris en compte à cause de sa forte réactivité. Enfin, le BaA a également été écarté. Il est, après le FLA et le PYR, le plus volatil des HAP quantifiés et, même si aucune dépendance entre sa concentration relative et la température ambiante n'a été observé (figure III.16), des modifications de l'équilibre gaz/particules peuvent se produire. Kamens et al (1988) ont également montré que le BaA comptait parmi les HAP les plus réactifs.

Les équations de bilan de matière ont donc été établies pour un groupe de 7 HAP : le CHR, le BeP, le BbF, le BkF, le BgP, l'IP et le COR .

V.2.2.2 Choix des profils de sources

Dans les vallées, les principales sources de HAP sont les sources véhiculaires (essence et diesel) et le chauffage domestique et particulièrement celles liées à la combustion de bois.

De nombreuses études ont été menées sur la composition chimique de ces différentes sources. Cependant, pour un même type de source, les données de la littérature présentent une importante variabilité (Chapitre I, Partie I, § III.3.3.3). Des critères ont donc été mis en place dans le choix des profils d'entrée pour le modèle. Tout d'abord, les profils devaient être homogènes entre eux, c'est à dire être établis par le même laboratoire et selon le même protocole d'analyse. Ils devaient ensuite être suffisamment différents entre eux pour éviter les problèmes de colinéarité dans la résolution des équations tout en restant représentatifs des études menées sur les mêmes sources par d'autres auteurs. Deux jeux de profils, répondant à ces critères, ont été testés : celui établi par Li et Kamens (1993) et ceux issus du laboratoire Caltech (Rogge et al, 1993a ; Rogge et al, 1993c ; Rogge et al, 1998 ; Schauer et al, 2001 ; Schauer et al, 1999a ; Schauer et al, 1999b ; Schauer et al, 2002a). Chaque jeu comprend un profil véhiculaire essence, un profil véhiculaire diesel, et un profil combustion de bois.



Figures III-22 : Comparaisons entre les concentrations calculées et les concentrations mesurées (Clos de l'Ours, Période 1, hiver) pour deux jeux de profils ; * Somme des 7 HAP pris en compte dans le bilan de matière

Les figures III.22 présentent les écarts entre les concentrations mesurées et les concentrations calculées par le modèle pour les deux jeux de profils cités précédemment. Le meilleur accord entre calcul et mesure est observé pour les profils issus de Li et Kamens (1993) (tableau III.16). Ces profils seront donc utilisés pour estimer les contributions des différentes sources.

	Combustion Bois	Essence	Diesel
CHR	26%	12%	14%
BeP	11%	5%	9%
BbF	19%	7%	22%
BkF	10%	5%	9%
BgP	13%	36%	20%
IP	16%	10%	17%
COR	7%	25%	8%

Tableau III-16: Profils de sources : Li et Kamens, 1993

V.2.3 Résultats des modélisations

La modélisation a été réalisée sur les concentrations moyennes pour chaque période distinguée lors de la campagne d'hiver sur les différents sites.

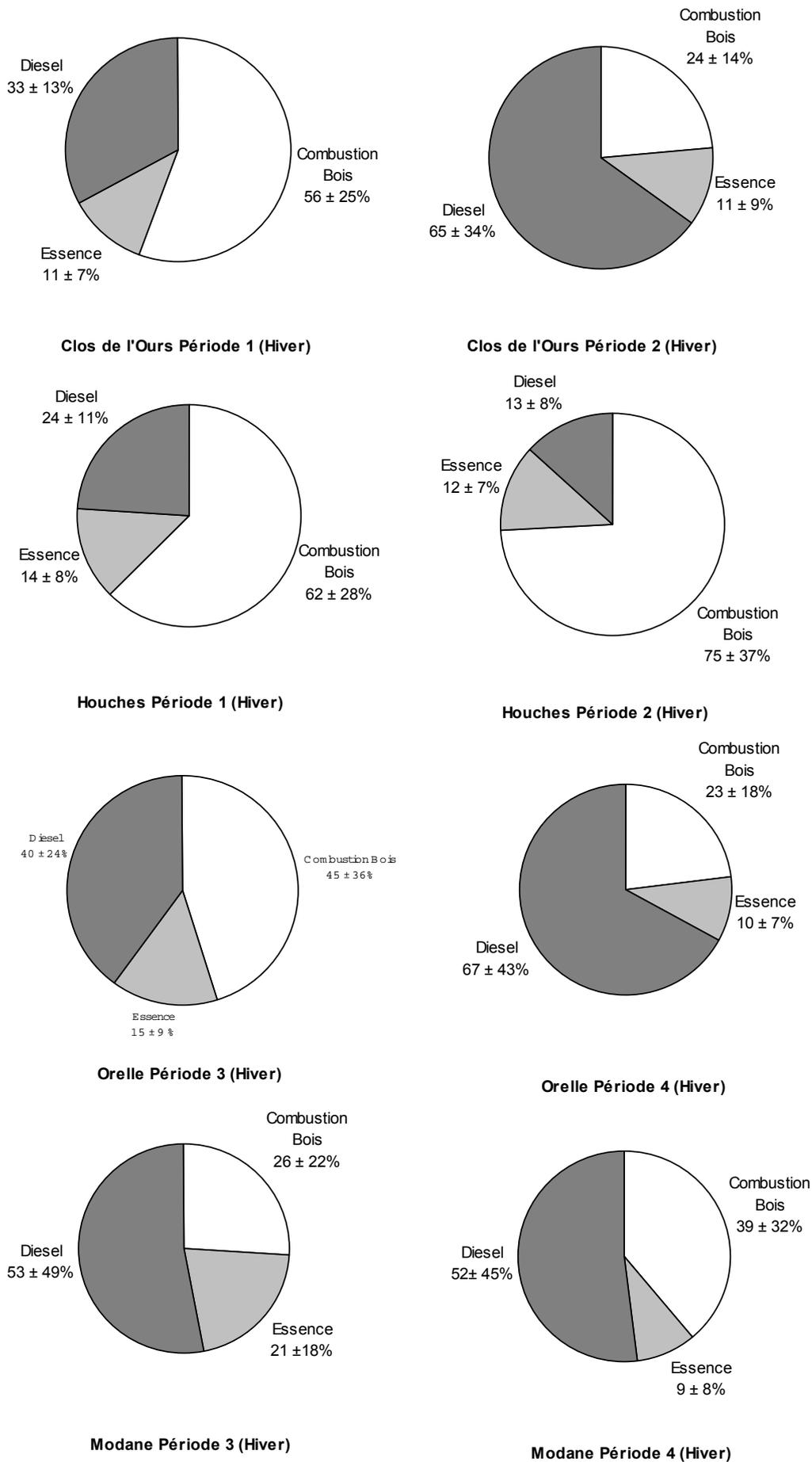
Les figures III.23 présentent les contributions relatives des différentes sources pour chaque site et chaque période.

Avant toute chose, les erreurs associées aux contributions de chaque source sont très importantes. Elles représentent systématiquement au moins 50 % de la contribution calculée dans la vallée de Chamonix et approchent les 100% dans la vallée de la Maurienne. Ils conviendra donc de prendre les valeurs absolues des contributions de sources avec beaucoup de précautions.

Néanmoins les tendances générales sont en parfait accord avec les différentes discussions menées jusqu'à présent. Ces résultats mettent bien en évidence l'importance du chauffage au bois dans la vallée de Chamonix dont la contribution à la concentration totale en HAP est comprise entre 56 et 75 %. Cette source apparaît également prépondérante aux Houches comparée au Clos de l'Ours où l'influence du trafic véhiculaire semble plus marquée. Les interprétations effectuées en considérant les transitions entre périodes sont également bien vérifiées. L'influence du chauffage domestique est, au site du Clos de l'Ours, plus important au cours de la période 1 (56%) que lors de la période 2 (24 %) et inversement aux Houches où sa contribution augmente entre les périodes 1 et 2 (respectivement 62 et 75 %). Les parts respectives de chaque source sont, au cours de la première période, très voisines sur les deux sites de la vallée de Chamonix, témoignant là encore d'une pollution à l'échelle de la vallée.

Dans la vallée de la Maurienne, la contribution du chauffage au bois aux concentrations en HAP semble beaucoup plus limitée. Elle représente entre 23 et 45 %. Ce sont les sources véhiculaires qui paraissent prépondérantes (entre 55 et 77%). L'augmentation du trafic autoroutier des poids lourds entre les périodes 3 et 4 semble apparaître sur le site d'Orelle, la contribution des sources diesel passant de 40 à 67 %.

Cependant au regard des résultats de la modélisation réalisée pour la campagne d'été (non présentée), les sources diesel et essence ne paraissent pas être bien décrites par le modèle. La source liée aux combustions de bois étant naturellement exclue des profils d'entrée pour cette saison, la source diesel contribuerait sur les deux sites (Clos de l'Ours et Modane) à plus de 99% des concentrations en HAP et l'erreur relative associée est de l'ordre de 90 %. Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce problème. D'abord les profils ne sont pas représentatifs des émissions réelles. Il faudrait distinguer les différents modes de fonctionnement des moteurs et prendre en considération la réalité du parc automobile. De plus en été, les processus de dégradation entre les sources et le site récepteur modifient certainement sensiblement les profils.



Figures III-23: Résultats CMB (campagne d'hiver)

V.2.4 Conclusion sur l'approche CMB

La détermination des contributions de sources par la méthode du bilan de matière, en ne prenant en compte que les HAP, est délicate et les résultats obtenus, bien que cadrant correctement avec les interprétations établies à partir de méthodes plus classiques, sont à considérer avec beaucoup de précautions.

Elle constitue néanmoins une alternative intéressante et a montré son utilité et sa vraisemblance dans les études menées avec un nombre plus important de composés et de sources (Schauer et al, 1996 ; Rogge et al, 1996 ; Schauer et Cass, 2000, Schauer et al, 2002b).

Afin d'améliorer la qualité des résultats obtenus par cette méthode, il est nécessaire de disposer de profils de sources représentatifs et homogènes quant aux techniques d'analyse utilisées. C'est dans ce but que des prélèvements ont été réalisés, courant mai 2002, dans le tunnel du Fréjus. Les résultats obtenus permettront de mieux décrire la source véhiculaire et d'affiner les résultats sur la contribution des sources.

VI Synthèse

L'étude de l'aérosol et particulièrement celle de sa fraction carbonée a montré l'existence de comportements très différenciés selon les saisons. L'aérosol collecté en été se caractérise par une composante naturelle importante même si les concentrations en HAP et en EC témoignent d'un apport anthropique conséquent et représentatif d'une atmosphère polluée. En hiver, l'aérosol est essentiellement anthropique, particulièrement dans la vallée de Chamonix où la contribution des sources naturelles apparaît comme minime. Les conditions météorologiques influencent donc de façon fondamentale les concentrations des polluants observés durant les campagnes de prélèvement, avec, l'hiver, de fortes concentrations des espèces primaires dans le cas d'épisodes anticycloniques, très probablement liées à la formation de couches d'inversion. Dans ces conditions, les sources internes aux vallées semblent, pour l'essentiel, responsables de ces concentrations. Cependant, des concentrations élevées peuvent être enregistrées lors d'épisodes de transport, mais ceux-ci apparaissent comme relativement marginaux.

Au sein d'une même vallée, une grande diversité de niveaux de concentrations est rencontrée avec de nettes différences entre les milieux péri urbains et les milieux plutôt ruraux et d'altitude.

Pour les deux campagnes de prélèvement, les concentrations des espèces anthropiques sont plus élevées dans la vallée de Chamonix que dans la vallée de la Maurienne et ceci particulièrement en hiver. Ce phénomène est probablement à relier avec les différences morphologiques de ces vallées. La taille de la vallée de la Maurienne, et la présence de vallées

transversales, permettant sans doute une ventilation plus efficace, entraînent une dilution des polluants.

En terme de source, si la circulation intense des poids lourds dans la vallée de la Maurienne est visible par la signature chimique des HAP, elle ne se traduit pas par des concentrations totales en HAP plus importantes. L'hiver, l'influence des sources véhiculaires demeure importante dans les deux vallées mais l'apport en HAP liés au chauffage domestique est conséquent, particulièrement dans la vallée de Chamonix.

Partie II
Spéciation de la Matière Organique Particulaire (MOP)

Chapitre III, Partie II

Spéciation de la Matière Organique Particulaire (MOP)

I Introduction

Après avoir déterminé les principales caractéristiques de la fraction organique de l'aérosol collecté au cours des deux campagnes intensives, en s'appuyant sur des mesures globales (PM₁₀, OC et EC) et sur des composantes minoritaires de la matière organique particulaire (HAP, indicateurs de feux et nopinone), intéressons-nous désormais à la composition de la MOP. Le principal objectif de cette seconde partie est d'établir des relations entre la composition chimique de la fraction organique et les principales caractéristiques mises en relief dans la première partie de la discussion.

Cependant, compte tenu de la difficulté de telles analyses, des limites du protocole analytique employé et de l'incertitude sur les résultats obtenus, principalement liée aux importantes contaminations rencontrées sur les blancs filtres de la fraction apolaire de l'échantillon (Chapitre II), une spéciation complète de la fraction organique est illusoire. Dans un premier temps, il est donc nécessaire d'étudier la représentativité et la contribution des composés quantifiés vis-à-vis de la matière organique dans son ensemble. Nos résultats seront également confrontés à ceux rapportés dans la littérature. Dans un second temps, l'utilisation d'analyses en composantes principales (ACP) permettra de mettre en relief des comportements particuliers, des corrélations ou anti corrélations entre certains composés ou certaines familles de composés qui seront ensuite discutées plus en détail. Nous nous intéresserons ainsi plus particulièrement à deux familles de composés : les n-alcanes et les esters. Les n-alcanes étant bien décrits dans la littérature, l'information qu'ils apportent est désormais bien maîtrisée. Nous nous attacherons donc à comparer les interprétations effectuées au cours de la partie I à l'information apportée par les n-alcanes. Les esters, et particulièrement ceux quantifiés sur les échantillons collectés lors des différentes campagnes, sont très peu décrits dans la littérature. En s'appuyant sur les principales caractéristiques précédemment mises en évidence, l'étude des esters permettra de mieux cerner leurs sources potentielles.

II Présentation générale et validation des résultats

Rappel : Les prélèvements destinés à l'analyse de la MOP ont été réalisés sur deux sites par vallée : Le Clos de l'Ours et le Plan de l'Aiguille pour la vallée de Chamonix et Modane et Orelle pour la vallée de la Maurienne. Au cours de la campagne d'été les prélèvements ont été effectués sur deux journées consécutives (les 16 et 17 août et les 24 et 26 août respectivement dans les vallées de Chamonix et de Maurienne). En hiver les prélèvements ont été réalisés sur toute la durée de la campagne.

II.1 Les composés quantifiés

Comme décrit au chapitre II (§ III.2.3), les composés quantifiés sont ceux qui ont pu être identifiés sur la quasi totalité des échantillons pour un site donné et dont le facteur de réponse relatif était, soit directement calculable à partir des solutions de standards, soit facilement extrapolable. Ainsi tous les composés identifiés n'ont pas été systématiquement quantifiés.

Le tableau III.17 présente les composés quantifiés sur chaque site et pour chaque campagne. Quatre grandes familles chimiques peuvent être distinguées :

- les alcanes linéaires (de C₁₀ à C₂₄) ;
- les alcanes ramifiés (de C₁₂ à C₁₉) : exclusivement des alcanes ne comportant qu'un groupement méthyle ;
- les alcènes (de C₁₂ à C₁₉) ;
- les esters (de C₉ à C₁₉) : exclusivement des méthyles esters linéaires.

Parallèlement à ces grandes classes de composés, ont également été quantifiées des molécules telles que l'acétophénone, le désaspidinol, la nopinone, et la 1,3-diméthyladamantane ainsi que deux aldéhydes légers (l'octanal et le décanal) et les indicateurs de feux (cf Chapitre III, Partie I, § III.3.2).

L'ensemble des concentrations est rassemblé en annexe III.5 .

	CHAMONIX				MAURIENNE			
	Clos de l'Ours		Plan de l'Aiguille		Orelle		Sollières	
	<i>été</i>	<i>hiver</i>	<i>été</i>	<i>hiver</i>	<i>été</i>	<i>hiver</i>	<i>été</i>	<i>hiver</i>
<i>Esters</i>								
Octanoate de méthyle	X	X	X	X	X	X	X	X
Décanoate de méthyle	X	X	X	X	X	X	X	X
Dodécanoate de méthyle	X		X	X	X	X	X	X
Tétradécanoate de méthyle	X		X		X		X	
Pentadécanoate de méthyle	X		X	X	X		X	
Hexadécanoate de méthyle	X		X	X	X	X	X	X
Heptadécanoate de méthyle				X				
Octadécanoate de méthyle	X		X	X	X		X	X
<i>Alcanes linéaires</i>								
Décane	X	X	X		X	X	X	X
Undécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Dodécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Tridécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Tétradécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Pentadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Hexadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Heptadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Octadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Nonadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
Eicosane	X	X	X	X	X	X	X	X
Heneicosane	X	X	X	X	X	X	X	X
Docosane	X	X	X	X	X	X	X	X
Tricosane	X		X		X		X	
Tétracosane	X		X		X		X	
<i>Alcanes ramifiés</i>								
4-méthyl-undécane		X				X		X
2-méthyl-undécane		X				X		X
5-méthyl-dodécane		X		X		X		X
4-méthyl-dodécane	X	X	X	X	X	X	X	X
3-méthyl-dodécane	X	X	X	X	X	X	X	X
3-méthyl-tridécane	X	X	X	X	X	X	X	X
5-méthyl-tridécane	X	X	X	X	X	X	X	X
4-méthyl-tridécane	X	X	X	X	X	X	X	X
2-méthyl-tridécane	X	X	X	X	X	X	X	X
5-méthyl-tétradécane	X	X	X	X	X	X	X	X
4-méthyl-tétradécane	X	X	X	X	X	X	X	X
3-méthyl-tétradécane	X	X	X	X	X	X	X	X
7-méthyl-pentadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
6-méthyl-pentadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
5-méthyl-pentadécane		X		X		X		X

4-méthyl-pentadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
2-méthyl-pentadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
3-méthyl-pentadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
7-méthyl-hexadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
4-méthyl-hexadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
2-méthyl-hexadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
3-méthyl-hexadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
4-méthyl-heptadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
2-méthyl-heptadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
3-méthyl-heptadécane	X	X	X	X	X	X	X	X
5-méthyl-octadécane		X		X		X		X
4-méthyl-octadécane		X		X		X		X
2-méthyl-octadécane		X		X		X		X
3-méthyl-octadécane		X		X		X		X
<i>Alcènes</i>								
1-Dodécène	X	X	X		X	X	X	X
2-Dodécène		X				X		X
3-Dodécène		X				X		X
1-Octadécène	X	X	X		X	X	X	X
1-Nonadécène	X		X		X		X	
<i>Indicateurs de feux</i>								
Guaiacol		X						
Syringol		X				X		X
Vanillin		X				X		X
Syringaldéhyde		X				X		
Acetosyringone		X						
Coniferyl aldéhyde		X						
<i>Divers</i>								
Octanal		X						
Décanal		X						
1,3-diméthyl-adamantane		X				X		X
Désaspidinol		X						
Acétophénone	X		X		X		X	
Nopinone	X		X		X		X	

Tableau III-17: Listes des composés identifiés et quantifiés dans la MOP lors des deux campagnes POVA

x : composé quantifié

Cette sélection de composés repose essentiellement sur des critères imposés par la méthode analytique utilisée. Ainsi, n'ont pu être quantifiés, ni les alcools, ni les acides carboxyliques, ni la plupart des aldéhydes (cf Chapitre II). Se pose, dès lors, le problème de la représentativité, en terme de masse par rapport à l'OC, des composés quantifiés.

II.2 Bilan de l'aérosol organique

II.2.1 Remarque préliminaire : mesures de OC

Les analyses de l'OC ont été réalisées à l'aide de la méthode thermo optique développée par Hutzinger et al (1982). Le principe général de cette méthode est de volatiliser progressivement la matière organique particulaire et de la réduire en méthane. Le méthane ainsi produit est ensuite analysé en FID. La concentration en OC représente donc une concentration en équivalent méthane (exprimée en $\mu\text{g}(\text{C})\cdot\text{m}^{-3}$). Elle ne tient donc pas compte des atomes tels que l'oxygène, l'azote (...) présents dans la matière organique. Un facteur multiplicatif compris entre 1,2 et 1,8 (Seinfeld et Pandis, 1998) est habituellement appliqué aux valeurs mesurées d'OC afin d'estimer la masse réelle en matière organique particulaire. Ce facteur est une évaluation de la masse moléculaire moyenne de composés organiques par gramme de carbone organique présents sur les particules atmosphériques. Il a été calculé à partir de très peu de mesures réalisées dans les années 70 en milieu urbain (Grosjean et Friedlander, 1975 ; Van Vaeck et Van Cauwenberghe, 1978). Récemment, Turpin et Lim (2001) ont calculé qu'un facteur correctif de $1,6 \pm 0,2$ décrivait de façon plus exacte la masse moléculaire moyenne des composés organiques par gramme de carbone en milieu urbain. Pour un milieu non urbain, où l'aérosol est plus âgé, cette étude met en évidence un facteur de $2,1 \pm 0,2$. Enfin, pour un aérosol de combustion de bois, le facteur correctif de l'OC a été estimé à $2,4 \pm 0,2$.

Appréhender la masse des composés organiques particulaires à partir des données de carbone organique n'est donc pas aisé et le choix d'un facteur correctif sur l'OC contient une part d'arbitraire. Dans le cadre de notre étude, où l'aérosol présente des caractéristiques mixtes, à la fois urbain et rural et à certaines périodes très influencées par les combustions de bois, les valeurs d'OC ne seront pas corrigées. De ce choix, découle donc une sous-estimation de la concentration de la matière organique particulaire et par conséquent une surestimation de la fraction de la MOP quantifiée par notre méthode d'analyse.

II.2.2 Concentrations totales de la MOP quantifiée

Les concentrations totales moyennes des composés quantifiés (Σ_{MOP}) sont présentées dans le tableau III.18. Ces concentrations correspondent à la somme des concentrations individuelles des composés présentés dans le tableau III.17. Elles sont exprimées en équivalent méthane.

	$\Sigma_{MOP} (\mu\text{g(C)}.m^{-3})$					
	été			hiver		
	Moy.	Min.	Max.	Moy.	Min.	Max.
Clos de l'Ours	0,75	0,40	1,26	10,10	0,41	15,83
Plan de l'Aiguille	0,15	0,11	0,29	0,55	0,12	1,52
Orelle	0,76	0,50	0,84	1,58	0,34	4,18
Sollières	0,18	0,09	0,33	1,25	0,47	2,32

Tableau III-18: Concentrations totales moyennes des composés quantifiés dans la MOP

Pour la campagne d'été Σ_{MOP} est comprise entre 0,15 et 0,75 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$. Les concentrations hivernales sont plus élevées et sont comprises entre 0,55 et 10,10 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$. De tels niveaux de concentrations sont, à l'exception du Clos de l'Ours en hiver, inférieurs à ceux relevés dans la littérature. En milieu urbain, à Los Angeles et à Kuala Lumpur (Malaisie) la concentration totale des composés organiques particulaires a été estimée respectivement entre 6,2 et 8,7 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$ (Schauer et al, 1996) et entre 5,4 et 9,7 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$ (Abas et Simoneit, 1996). Didyk et al. (2000) ont, quant à eux, calculé une concentration totale de 16,6 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$ à Santiago (Chili). Sur le site du Clos de l'Ours, les concentrations hivernales (10,1 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$) sont de l'ordre de celles rencontrées dans ces grands centres urbains. En revanche, au cours de la campagne d'été, la concentration totale calculée au Clos de l'Ours (0,75 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$) est d'un ordre de grandeur inférieur. En milieu rural, la littérature fait état de niveaux de concentrations sensiblement plus faibles. Pio et al. (2001a-b) rapportent, en effet, des concentrations totales moyennes de 1,9 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$ au Portugal et de 3,3 $\mu\text{g(C)}.m^{-3}$ en Grèce. En comparaison avec les sites ruraux investigués lors des campagnes POVA, ces concentrations sont, là encore, très sensiblement supérieures.

Les écarts observés par rapport aux concentrations relevées dans la littérature sont essentiellement liés au nombre de composés quantifiés. Pour les études citées précédemment le nombre de composés quantifiés est de l'ordre de 400 pour Pio et al. (2001a-b) et plus de 100 pour Schauer et al. (1996). Dans le cadre de notre étude un maximum de 71 composés a pu être quantifiés. Les principales différences se situent nécessairement au niveau des composés oxygénés, mais également au niveau des composés à haut poids moléculaire. A titre d'exemple notre méthode analytique ne donne pas accès aux alcanes dont la chaîne carbonée présente plus de 24 atome de carbones alors que, dans les études citées ci dessus, le nombre maximum de carbones pour un alcane linéaire est compris entre 31 et 41.

II.2.3 Fraction de l'OC quantifiée : Bilan massique de l'aérosol

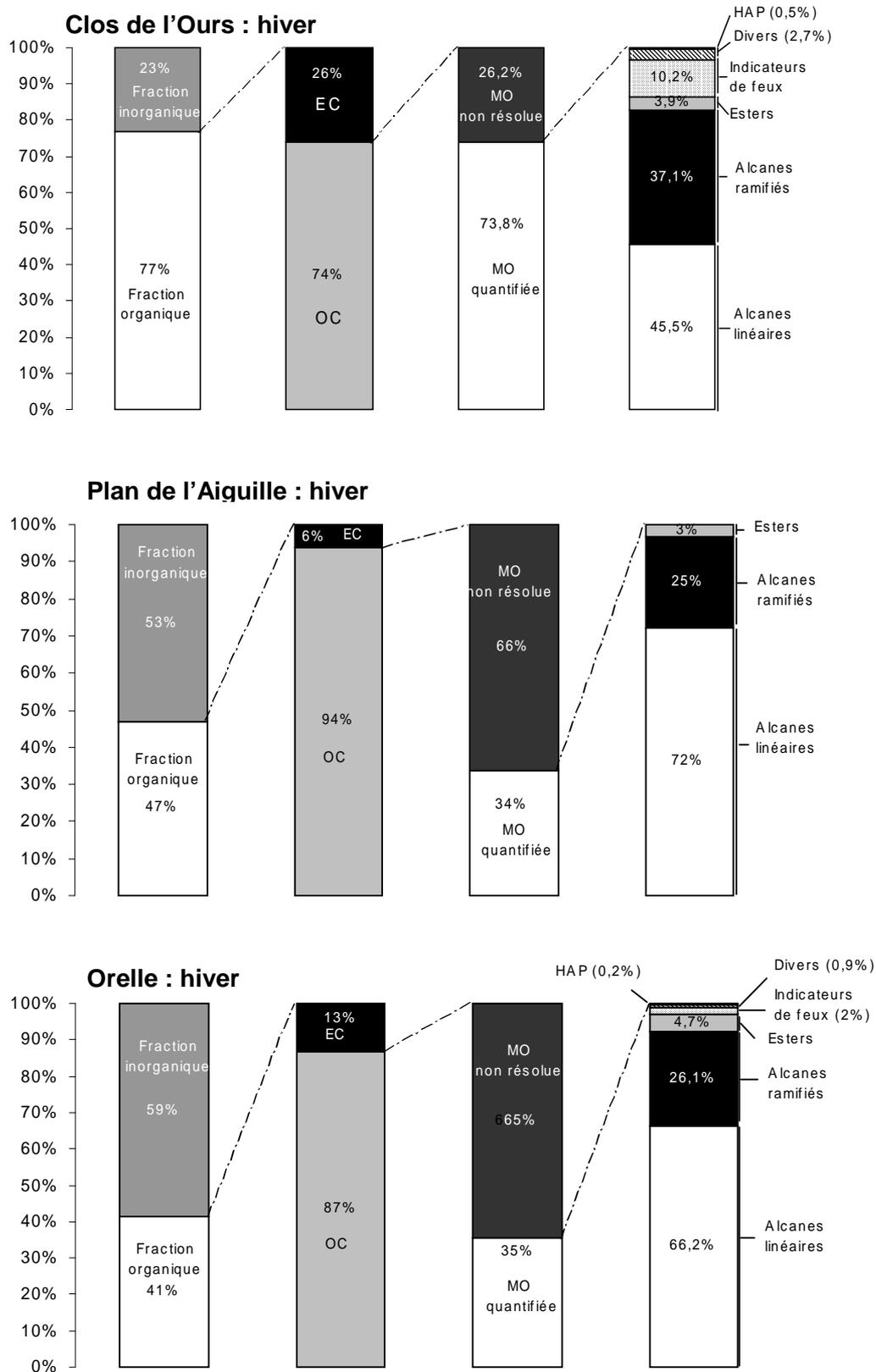


Figure III-24 : Bilan massique de l'aérosol : campagne d'hiver

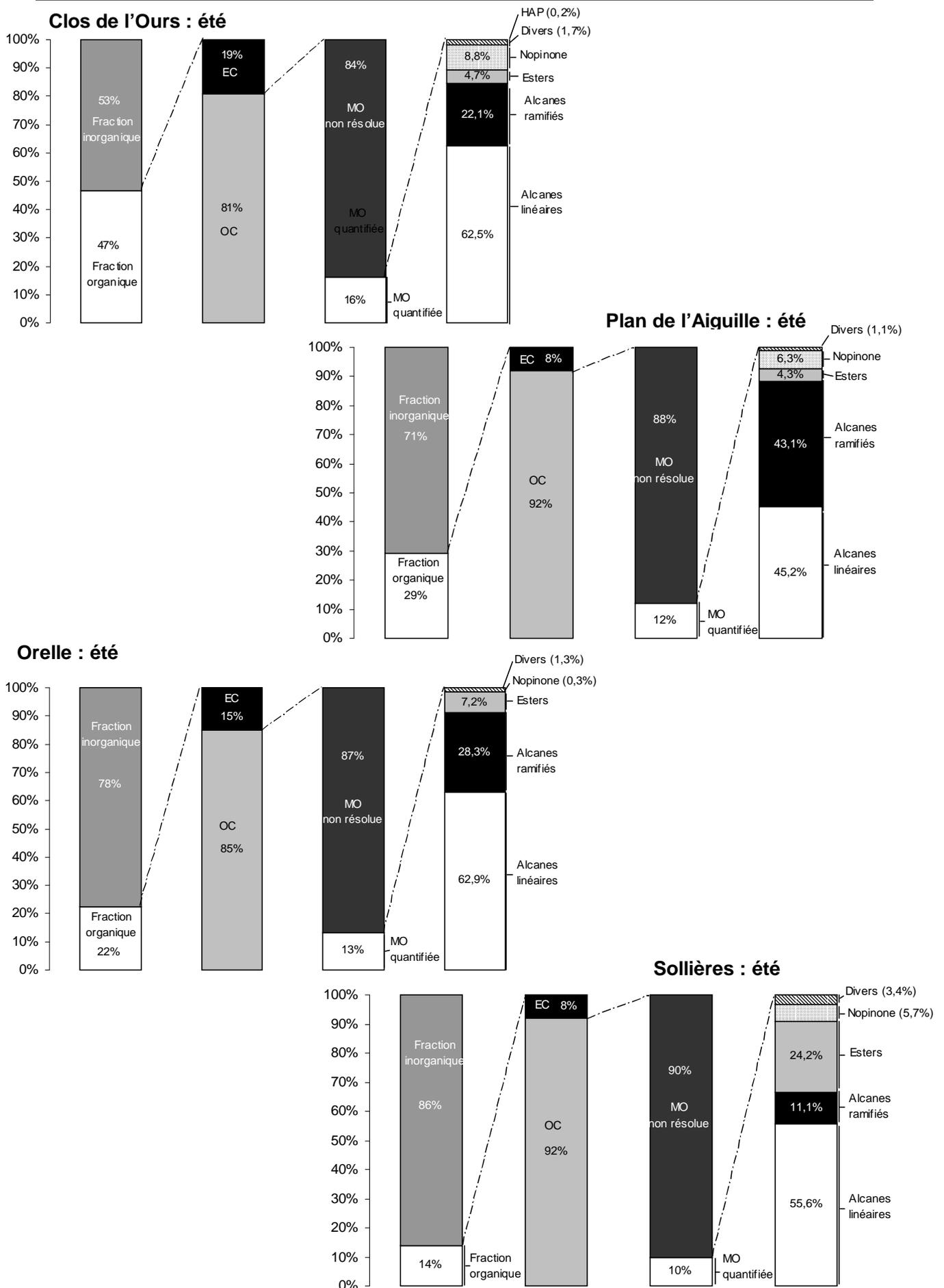


Figure III-25 : Bilan massique de l'aérosol : campagne d'été

Les figures III.24 et III.25 présentent les bilans massiques moyens de l'aérosol collecté sur les différents sites respectivement pour la campagne d'hiver et la campagne d'été. Toutes les concentrations utilisées pour établir ces bilans de masse sont exprimées en équivalent méthane. La contribution de la fraction inorganique y est obtenue par différence entre les concentrations moyennes en PM10 et celles en EC+OC. De même, le pourcentage correspondant à la matière organique non résolue est calculé par différence entre la concentration en OC et Σ_{MOP} .

Globalement, la fraction de l'OC résolue est comprise entre 10 et 74 %. Ces valeurs sont du même ordre que celles calculées à partir des données de la littérature, malgré des concentrations absolues plus faibles. En effet, pour les études menées par Pio et al (2001a-b), la matière organique identifiée représente 66 et 88% de l'OC respectivement en Grèce et au Portugal. La spéciation de la MOP réalisée par Abas et Simoneit (1996) a permis de résoudre entre 13 et 38% de l'OC et l'étude menée par Didyk et al (2000) aboutit à un taux de résolution de 27%. Enfin, Rogge et al (1993b) ont quantifié entre 17 et 24% de l'OC sur des échantillons collectés à Los Angeles.

La fraction de l'OC identifiée et quantifiée présente, à l'image de la concentration totale de la MOP, une importante variabilité saisonnière. La fraction résolue est comprise entre 34 et 74 % lors de la campagne d'hiver, alors qu'en été Σ_{MOP} ne représente qu'entre 10 et 16 % de l'OC. Cette forte variabilité saisonnière peut être expliquée principalement par l'abondance plus importante, l'été, des composés secondaires, non quantifiés (à l'exception de la nopinone) par notre méthode analytique. Parallèlement, l'hiver est associé à des émissions anthropiques plus importantes que l'été. Ainsi, les concentrations de la quasi totalité des composés (aliphatiques, esters...) sont supérieures en hiver. L'apport biogénique primaire ne semble pas influencer de façon substantielle les concentrations des différents composés.

Indépendamment des saisons, les composés aliphatiques constituent la part la plus abondante des composés quantifiés. Ils représentent entre 82,6 et 92,3% de la concentration totale en hiver et entre 66,7 et 91,2% l'été. Parmi les composés aliphatiques, les alcanes linéaires forment la famille majoritaire avec une contribution comprise entre 45,2 et 72% .

Sur l'ensemble des campagnes, les esters constituent la seconde famille la plus abondante après les aliphatiques. Leur contribution est cependant faible, variant entre 3 et 4,7% en hiver et entre 4,3 et 24,2% en été.

II.2.4 Covariation entre Σ_{MOP} et OC

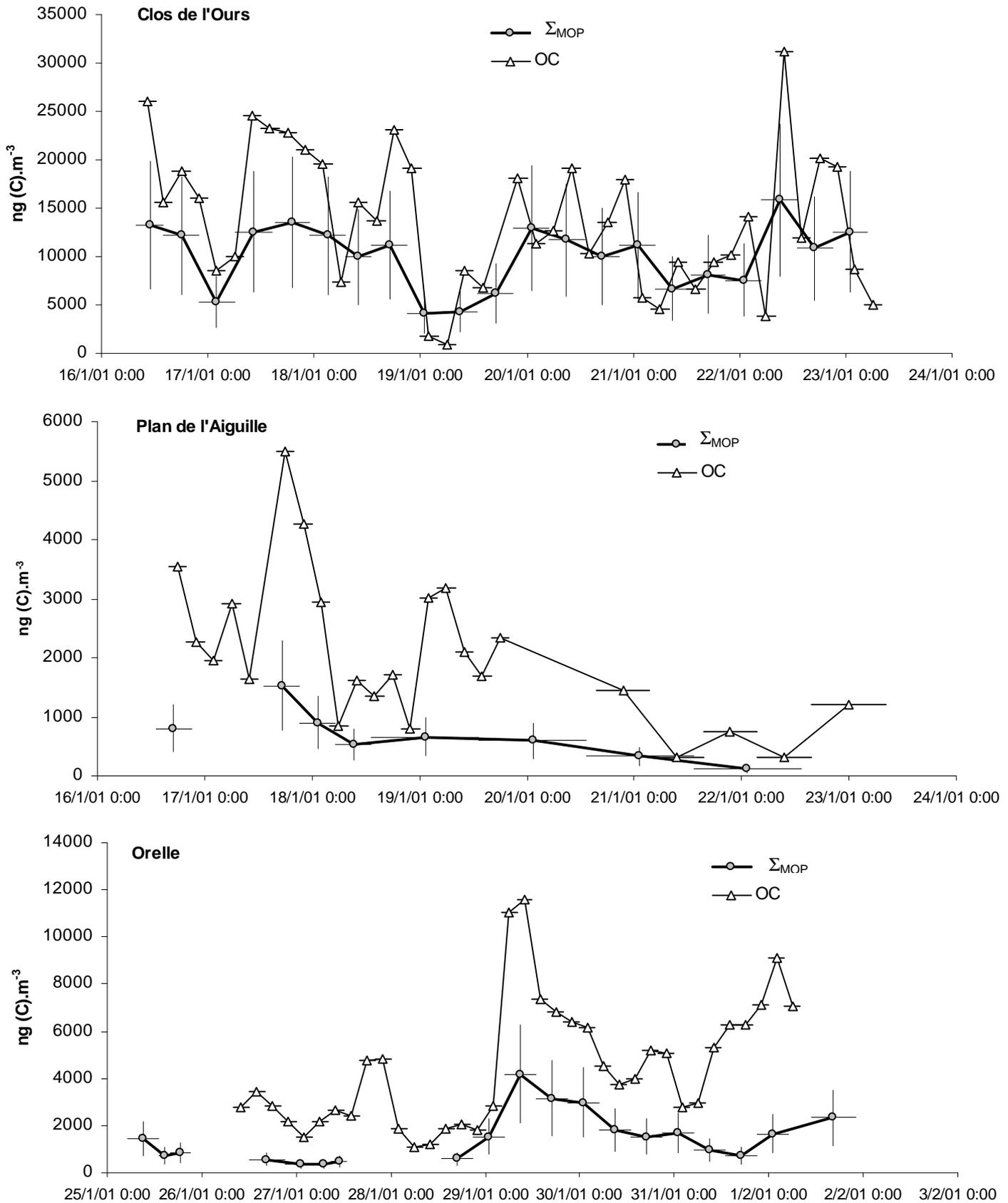


Figure III-26 : Covariations entre Σ_{MOP} et OC sur les sites du Clos de l'Ours, du Plan de l'Aiguille et d'Orelle : campagne d'hiver

La figure III.26 présente donc les évolutions comparées entre Σ_{MOP} et OC sur les sites du Clos de l'Ours, du Plan de l'Aiguille et d'Orelle lors de la campagne d'hiver.

Sur ces différents sites, les covariations entre la concentration totale des composés quantifiés et l'OC sont très bonnes. Les coefficients de corrélation de Pearson sont 0,71 et 0,81 respectivement au Clos de l'Ours et à Orelle. Pour le Plan de l'Aiguille le calcul du coefficient de corrélation est plus délicat étant donné la différence entre les pas de temps des deux types de prélèvements et la discontinuité des séries de valeurs liée à des problèmes d'ordre technique. Néanmoins il y apparaît également une bonne covariation entre les concentrations en OC et Σ_{MOP} .

Ces fortes corrélations en hiver mettent en relief deux points très importants. Tout d'abord les composés quantifiés sont représentatifs des composés formant la MOP dans son ensemble. Enfin, Σ_{MOP} étant composée à plus de 90% de composés primaires, les composés secondaires, et par conséquent les processus d'oxydation, apparaissent comme très peu influents sur la composition de la fraction organique à cette saison.

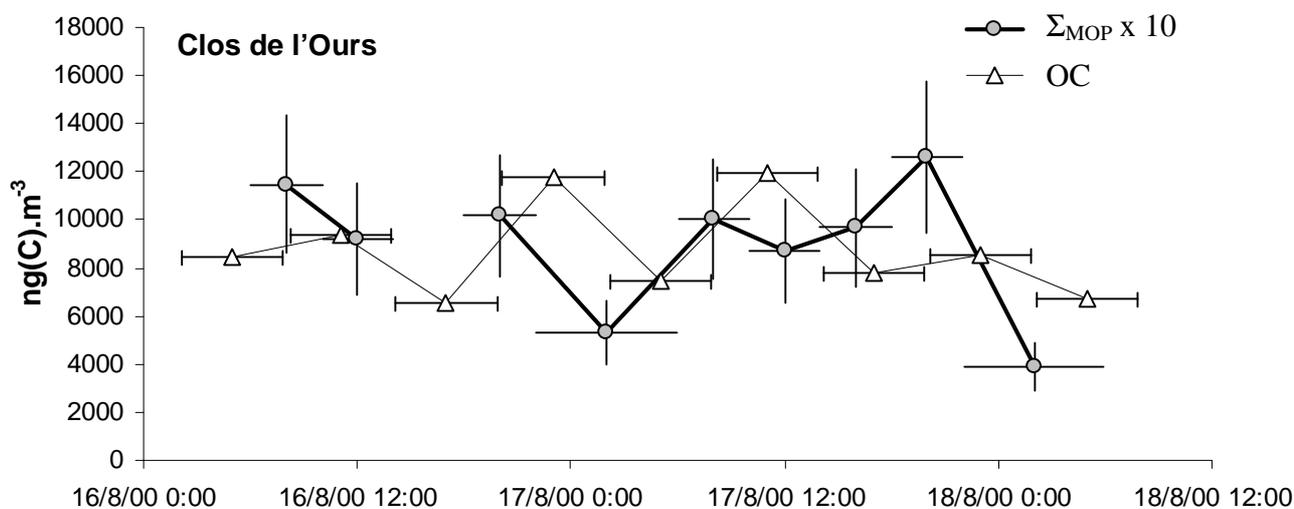


Figure III-27 : Covariation entre Σ_{MOP} et OC sur le site du Clos de l'Ours : campagne d'été

Pour la campagne d'été, les covariations entre OC et Σ_{MOP} sont, sur tous les sites et à l'image du Clos de l'Ours (figure III.27), beaucoup moins étroites. En été, contrairement aux observations réalisées pour la campagne d'hiver, les émissions primaires ne semblent pas guider la concentration de l'OC. Ainsi, l'influence des composés secondaires sur la composition de la fraction organique de l'aérosol apparaît comme prépondérante. Ce résultat met en évidence la nécessité de mettre au point une technique analytique adaptée aux composés oxygénés permettant d'obtenir une spéciation plus complète de la fraction

organique indispensable à une compréhension plus fine des mécanismes de formation des aérosols organiques secondaires et de leurs interactions avec le cycle de l'ozone.

II.3 Conclusions

Nos résultats apparaissent, d'un point de vue global, cohérents avec la littérature malgré certaines lacunes de la chaîne analytique concernant les composés oxygénés. Dans les cas où l'influence des sources anthropiques est prépondérante, la fraction de l'OC identifiée et quantifiée est appréciable et les corrélations étroites existant entre OC et la concentration totale des composés quantifiés témoignent à la fois de la représentativité de ces composés vis-à-vis de la fraction organique et de la validité de la démarche analytique.

Ils mettent également en relief la nécessité de mettre au point une méthode d'analyse permettant la quantification des composés secondaires.

III Analyse en composantes principales (ACP)

III.1 Principe et construction des ACP

Afin de mieux appréhender les résultats dans leur globalité, des analyses en composantes principales (ACP) ont été effectuées. L'ACP est une technique d'analyse multivariée dont le but est de ramener le nombre de variables à un plus petit ensemble de facteurs orthogonaux, facilitant l'interprétation en mettant en évidence les corrélations existant entre les différentes variables (Stella et al, 2002). Ces ACP ont été construites autour des concentrations des composés constitutifs de la MOP. A ces données d'entrée, ont été ajoutées les concentrations de la fraction carbonée de l'aérosol (EC et OC) ainsi que celles de certaines espèces inorganiques solubles (sulfates, nitrates, ammonium, ...) et les polluants « classiques » diagnostiques de la pollution atmosphérique (PM10, O₃, NO). Enfin, des paramètres extérieurs tels que la température et les données du trafic véhiculaire ont également été incorporés aux données d'entrée.

Les ACP ont été réalisées à l'aide du logiciel ADE-4, logiciel d'analyse multivariée et de représentation graphique, disponible sur Internet (<http://pbil.univ-lyon1.fr/ADE-4/>) et développé au laboratoire de Biométrie et Biologie Evolutive (UMR CNRS 5558 ; Université de Lyon I).

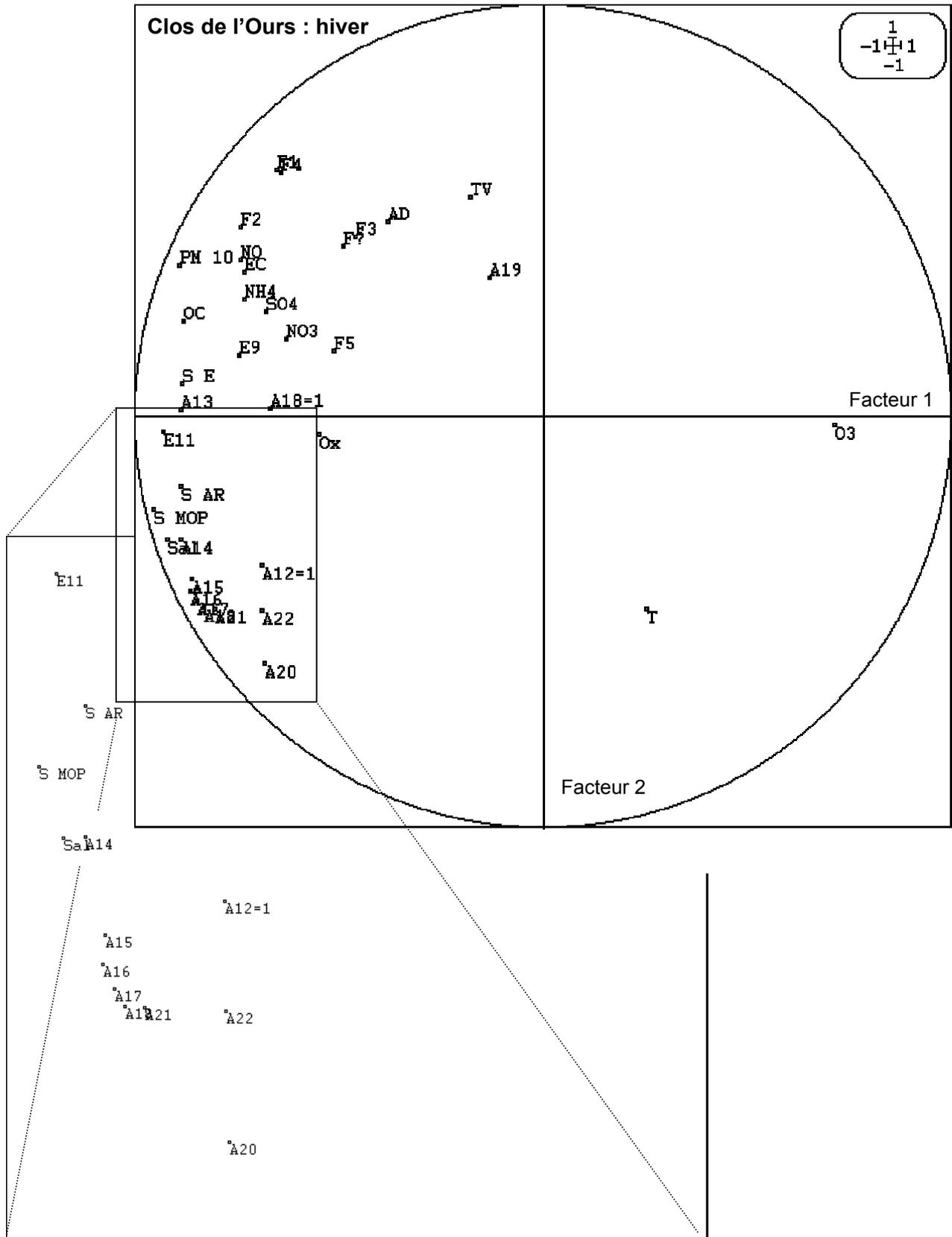


Figure III.28 : ACP (2 facteurs) réalisées avec les mesures effectuées au **Clos de l'Ours : hiver**

Facteur 1 : 60 % de l'inertie totale

Facteur 2 : 13 % de l'inertie totale

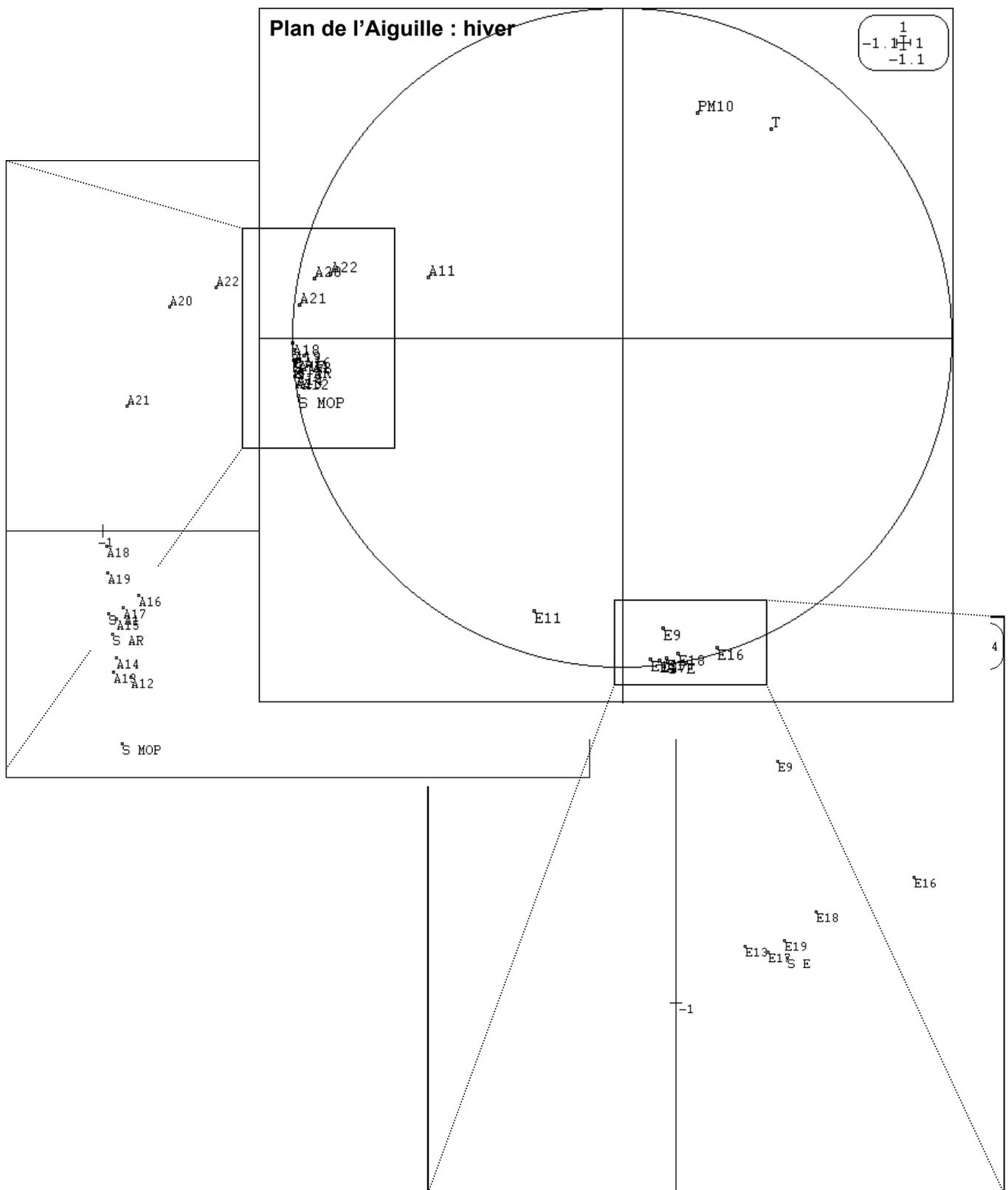


Figure III.29 : ACP (2 facteurs) réalisées avec les mesures effectuées au **Plan de**

l'Aiguille : hiver

Facteur 1 : 75 % de l'inertie totale

Facteur 2 : 12 % de l'inertie totale

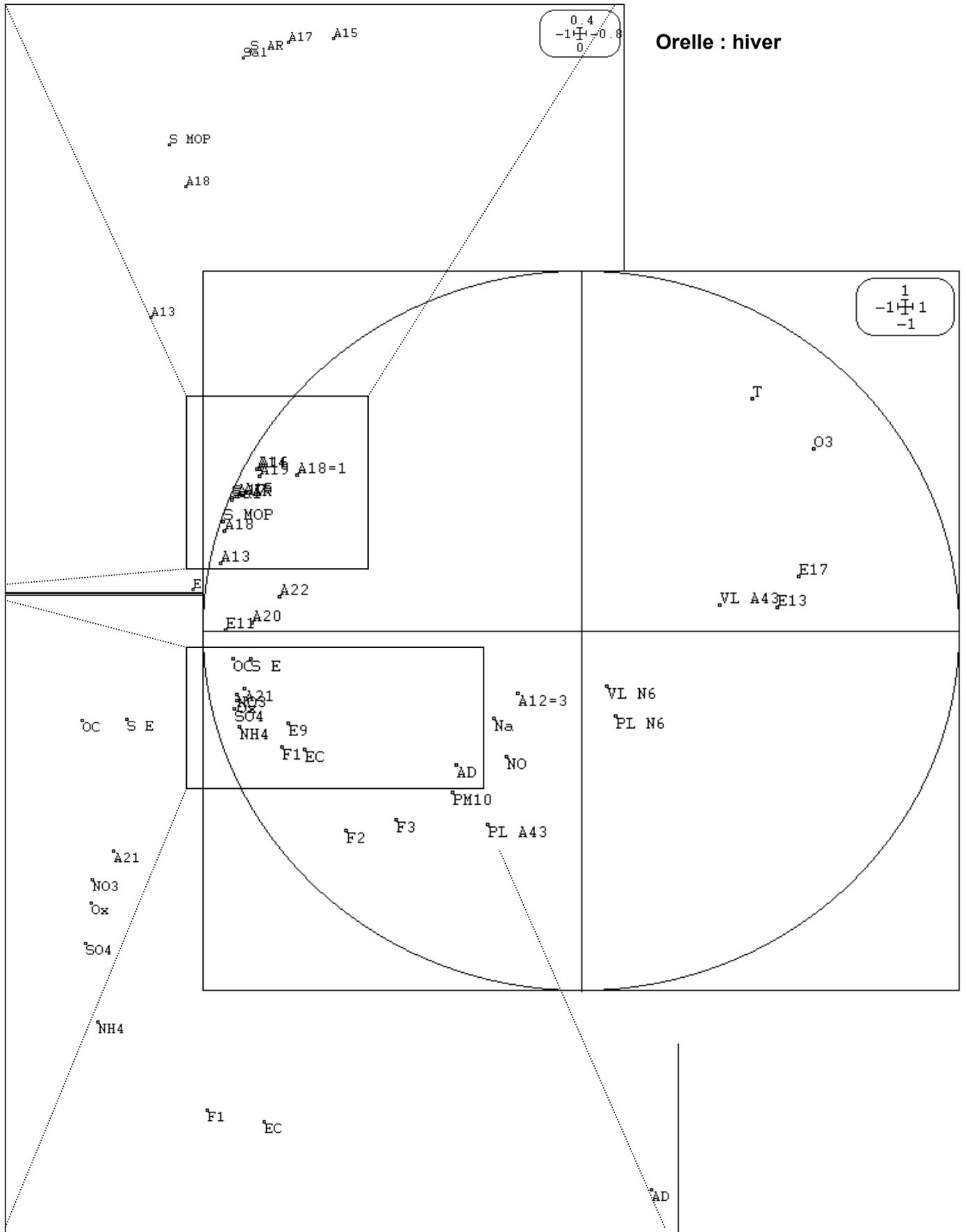


Figure III.30 : ACP (2 facteurs) réalisées avec les mesures effectuées à **Orelle** : hiver

Facteur 1 : 53 % de l'inertie totale

Facteur 2 : 20 % de l'inertie totale

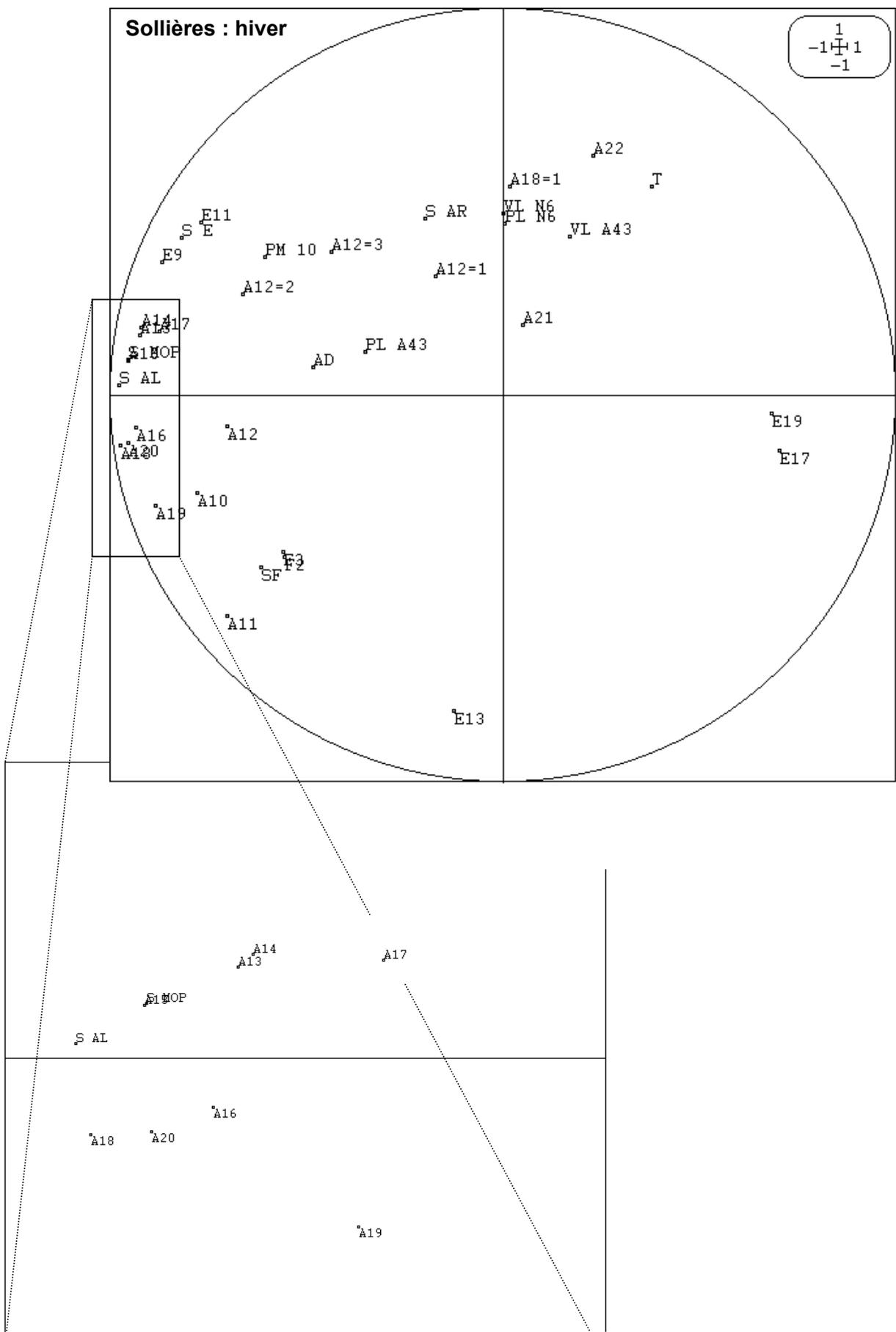


Figure III.31 : ACP (2 facteurs) réalisées avec les mesures effectuées à **Sollières : hiver**
 Facteur 1 : 43 % de l'inertie totale
 Facteur 2 : 25 % de l'inertie totale

	Code
Octanoate de méthyle	E9
Décanoate de méthyle	E11
Dodécanoate de méthyle	E13
Pentadécanoate de méthyle	E16
Hexadécanoate de méthyle	E17
Heptadécanoate de méthyle	E18
Octadécanoate de méthyle	E19
Décane	A10
Undécane	A11
Dodécane	A12
Tridécane	A13
Tetradécane	A14
Pentadécane	A15
Hexadécane	A16
Heptadécane	A17
Octadécane	A18
Nonadécane	A19
Eicosane	A20
Heneicosane	A21
Docosane	A22
Syringol	F1
Vanillin	F2
Syringaldéhyde	F3
Acetosyringone	F4
Coniferylaldéhyde	F5
Désaspidinol	F?
Adamantane, 1,3-diméthyl	AD
1-Dodécène	A12=1
2-Dodécène	A12=2
3-Dodécène	A12=3
1-Octadécène	A18=1
Concentration totale de la MOP	S MOP
Concentration totale des alcanes linéaires	Sal
Concentration totale des esters	S E
Concentration totale des alcanes ramifiés	S AR
OC	OC
EC	EC
NO ₃ ⁻	NO3
SO ₄ ²⁻	SO4
Oxalate	Ox
NH ₄ ⁺	NH4
K ⁺	K
Mg ²⁺	Mg
PM ₁₀	PM 10
O ₃	O3
NO	NO
Température	T
Tout véhicule (RN 205, Chavants : Chamonix)	TV
Poids Lourds (A43, St Michel de Maurienne)	PL A43
Poids Lourds (N6, St Michel de Maurienne)	PL N6
Véhicules Légers (A43, St Michel de Maurienne)	VL A43
Véhicules légers (N6, St Michel de Maurienne)	VL N6

Tableau des codes utilisés pour les différentes variables prises en compte dans les ACP des figures III.28,29,30 et 31.

Les figures III.28, III.29, III.30 et III.31 sont les représentations graphiques des plans factoriels obtenus à partir des différentes variables quantifiées (concentrations, températures, nombres de véhicules...) au cours de la campagne d'hiver, respectivement au Clos de l'Ours, au Plan de l'Aiguille, à Orelle et à Sollières. Ces différentes variables, dont le code de correspondance est présenté ci-contre, sont préalablement normalisées afin de faire disparaître les différences d'échelles. La normalisation consiste à soustraire à chaque individu d'une variable la moyenne et à diviser par l'écart type calculé sur l'ensemble des individus de la variable considérée. Cette opération revient donc à ramener la moyenne de toutes les variables à zéro et leur variance à 1. Pour ces représentations, 2 facteurs ont été conservés correspondant entre 68 et 87% de l'inertie totale du système de données.

Chacune de ces ACP est construite sur des séries temporelles comportant 20, 19, 18 et 8 points respectivement pour le Clos de l'Ours, Sollières, Orelle et le Plan de l'Aiguille. Pour ce dernier site, la série de valeurs comporte un nombre d'événements limite pour que le résultat fourni soit fiable au sens statistique du terme. Pour cette raison, les ACP n'ont pas été réalisées sur les résultats obtenus au cours de la campagne d'été. De la même façon, les variables dont la série était incomplète (composé non quantifié sur la totalité des échantillons) ou ne pouvant être moyennée sur le pas de temps de prélèvement de la MOP ont été écartées des données d'entrée. Enfin, les alcanes ramifiés présentant, à l'image de n-alcanes, des comportements relativement homogènes ne sont représentés que par leur concentration totale (S AR).

III.2 Interprétation

Si les ACP constituent une aide à l'interprétation en mettant en évidence les corrélations existant entre les différents paramètres, elles ne se suffisent cependant pas à elles-mêmes, *a fortiori* dans un système aussi complexe que le système atmosphérique. Beaucoup de paramètres participant à cette complexité n'ont, de plus, pas pu être incorporés aux données d'entrée, soit parce qu'ils n'ont pas été mesurés sur les sites lors des campagnes comme la pression atmosphérique, l'humidité relative, le flux radiatif, la hauteur de la couche limite (...), soit parce que leur mesure ne se traduit pas sur une échelle linéaire comme la direction des vents. L'existence ou l'absence de relations entre les composés ou groupe de composés, mise en évidence par les ACP, ne peut être considérée, en première approche, que comme une indication, indication à laquelle il est nécessaire d'apporter du sens. Les figures III.28, 29, 30 et 31 comportent beaucoup d'informations auxquelles il est impossible et illusoire d'apporter une interprétation d'ordre global. L'objectif de cette étude par ACP est donc de mettre en relief certains comportements qu'il s'agira, par la suite, d'approfondir.

Les représentations graphiques des ACP présentent beaucoup de similitudes sur les sites du Clos de l'Ours, d'Orelle et de Sollières.

Sur ces différentes ACP, le facteur 1 (axe des abscisses et facteur prépondérant) semble traduire la concentration ou la variation de concentration de la fraction organique de l'aérosol comme en attestent les positions respectives des points représentatifs de la concentration totale de la MOP quantifiée (S MOP) et de l'OC, quand elle a pu être insérée dans les données d'entrée (Clos de l'Ours et Orelle). Ces points sont, en effet, systématiquement très proches du cercle de corrélation et leur projection orthogonale sur l'axe 1 est voisine de 1 (en valeur absolue). Nous pouvons ainsi considérer que tous les points dont la projection orthogonale sur le facteur 1 est supérieure à 0,7-0,8 sont en relation étroite avec la concentration totale des composés organiques. Parmi les composés répondant à ce critère, nous retrouvons une grande partie des composés quantifiés dans la MOP. Cette constatation n'est pas, à proprement parler, surprenante mais témoigne de la représentativité de ces composés vis-à-vis de la fraction organique. Certains résultats discutés précédemment sont également vérifiés par ces représentations. Au Clos de l'Ours (figure III.28), les abscisses des points correspondant aux concentrations des PM 10, de l'EC et du NO sont comprises entre 0,8 et 1 traduisant leur forte corrélation avec l'OC et les composés constitutifs de la MOP. Ceci confirme donc la grande influence des sources anthropiques sur la composition de l'OC. A Orelle (figure III.30), les concentrations de l'EC sont également liées aux concentrations des composés organiques mais celles des PM 10 et du NO apparaissent comme relativement découplées de l'OC. Donc sur ce site si les sources de combustions influencent la composition de l'OC, leurs apports apparaissent, sur l'ensemble de la semaine de prélèvements, peu corrélés aux PM10 suggérant un autre apport peut être naturel et lointain. Par rapport au facteur 1, on observe également

une nette anti-corrélation entre les composés organiques particuliers et l'O₃ pouvant éventuellement traduire une faible contribution à l'OC des composés organiques secondaires. Enfin, quand des esters lourds ($\geq C_{13}$) ont pu être quantifiés et incorporés aux données d'entrée du modèle ils présentent, à l'image de l'ozone, une nette anti-corrélation avec les différentes fractions organiques de l'aérosol tandis que les esters légers ($\leq C_{13}$) sont étroitement corrélés à l'OC et à ces composantes.

Le second facteur (axe des ordonnées) est plus délicat à interpréter. Il ne traduit pas de comportement très tranché. On remarque cependant que pour les sites du Clos de l'Ours et d'Orelle, il distingue clairement les alcanes linéaires, ramifiés et les alcènes des composés indicateurs de feux (vanillin, conyferyl aldéhyde etc...). Les positions, aux ordonnées maximales, des points représentatifs des indicateurs de feux peuvent suggérer que le facteur 2 traduit un effet de sources.

Pour ces trois sites (le Clos de l'Ours, Orelle et Sollières), les indicateurs de feux semblent, de plus, bien corrélés entre eux. On remarque également la présence de deux composés, dont les sources sont inconnues, au sein de leur nuage de point : le désaspidinol (F ?) quantifié uniquement au Clos de l'Ours et le 1,3-diméthyl-adamantane (AD) quantifié sur les trois sites. Leur comportement proche de celui des molécules provenant des combustions de bois est peut-être l'indication d'une source commune. Cependant, leur positionnement relativement éloigné du cercle de corrélation exige une étude plus approfondie.

Enfin, l'influence du trafic véhiculaire est difficile à mettre en relation avec les données chimiques. Dans la vallée de Chamonix, le comptage est réalisé à l'entrée de la vallée (les Chavants), il ne renseigne donc pas réellement sur la circulation à proximité du site de mesures. Par contre dans la vallée de la Maurienne, les comptages pris en considération sont ceux réalisés à St Michel de Maurienne (5 km en aval du site d'Orelle). Compte-tenu de la typologie de la vallée dans cette portion et de la faible population résidant dans le village d'Orelle, ces comptages peuvent être considérés comme représentatifs du trafic aux abords immédiats du site. Cependant, les ACP ne mettent pas en évidence de relations explicites entre le trafic routier et autoroutier et la composition de l'aérosol au cours de la semaine de prélèvements.

Le site du Plan de l'Aiguille (figure III.29) montre, quant à lui, un comportement très différent des autres sites témoignant encore une fois de son découplage du fond de vallée. Tous les alcanes linéaires et ramifiés sont très fortement corrélés entre eux et l'ensemble des esters également. Par contre, il n'existe aucune relation entre les concentrations des esters et celles des alcanes. Chacune de ces familles est décrite par un des deux facteurs. Elles sont donc complètement indépendantes.

Les informations fournies par ces ACP mettent donc en relief certains points comme le

comportement différencié des esters en fonction de la longueur de leur chaîne carbonée et du site considéré ou comme le relatif découplage existant entre les indicateurs de feux et les alcanes. Ces deux familles de composés seront donc plus particulièrement étudiées. Une étude plus approfondie sera également effectuée sur les deux molécules potentiellement indicatrices des combustions de bois : le désaspidinol et le 1,3-diméthyl-adamantane.

IV Les n-Alcanes

IV.1 Point bibliographique

IV.1.1 Sources

Les n-alcanes sont des composés primaires. Ils ont été mis en évidence dans tous les milieux qu'ils soient urbains (Simoneit, 1984 ; Simoneit et al, 1991 ; Aceves et Grimalt, 1993 ; Rogge et al, 1993b ; Tsapakis et al, 2002 ; Kendall et al, 2001 ; Yassa et al, 2001 ; Abas et Simoneit, 1996 ; De Almeida Azevedo et al, 1999–2002 ; Didyk et al., 2000 ; Cecinato et al, 1999 ; Zheng et al, 1997), continentaux (Gelencsér et al, 1998 , Pio et al, 2001a-b), marins (Sicre et al, 1987 ; Simo et al, 1991 ; Simoneit et Elias, 2000) ou polaires (Ciccioli et al, 1994 ; Hoyau, 1997). L'ubiquité des n-alcanes résulte de leurs sources à la fois naturelle et anthropique.

La source naturelle des alcanes est principalement liée à l'activité végétale avec l'émission de cires par respiration ou par abrasion mécanique du vent sur les feuilles ou enfin par resuspension de résidus et de pollens (Rogge et al, 1993d). L'activité bactérienne et phytoplanctonique joue également un rôle important dans les émissions d'alcanes linéaires dans l'atmosphère et essentiellement en milieu marin (Simo et al, 1991 ; Sicre et al, 1987 ; Ciccioli et al, 1994).

Les sources anthropiques sont liées aux combustions incomplètes des dérivés du pétrole et essentiellement les émissions véhiculaires (Rogge et al, 1993a ; Schauer et al, 2002a-1999b ; Simoneit, 1984). Simoneit (1986) a également montré l'influence des huiles lubrifiantes de moteur sur les émissions de n-alcanes. Les combustions de biomasse (Schauer et al, 2001 ; Rogge et al, 1998 ; Oros et Simoneit, 2001a-b ; Simoneit, 2002a ; Standley et Simoneit, 1987) et de charbon (Oros et Simoneit, 2000) sont également émettrices d'alcanes.

IV.1.2 Signatures chimiques

Les alcanes linéaires présentent des caractéristiques relativement bien différenciées permettant de distinguer les sources naturelles des sources anthropiques.

Les alcanes composant les cires végétales présentent préférentiellement un nombre de carbone supérieur à 20 avec des concentrations maximales pour les C₂₇, C₂₉, C₃₁ et C₃₃ (Rogge et al, 1993d ; De Almeida Azevedo et al, 1999 ; Cecinato et al, 1999) tandis que les alcanes constituant les résidus imbrûlés des dérivés du pétrole présentent une distribution où

les composés majoritaires ont une chaîne carbonée comprise entre C_{16} et C_{27} (Abas et Simoneit, 1996 ; De Almeida Azevedo et al, 1999, Simoneit, 1984 ; Rogge et al 1993a ; Schauer et al 1999b, 2002a). Les alcanes issus de l'activité microbienne présentent également une signature très similaire à celle des résidus de pétrole (Pio et al, 2001a-b ; Abas et Simoneit, 1996). Les combustions incomplètes de végétaux (bois, charbon, et résidus...) émettent des alcanes dont le nombre de carbone est compris globalement entre C_{14} et C_{36} avec des maxima de concentration observés pour des alcanes $>C_{27}$ (Oros et Simoneit, 1999 ; Oros et Simoneit, 2001a-b ; Simoneit, 2002a, Rogge et al, 1993a ; Abas et al, 1995).

Un outil diagnostique couramment utilisé pour appréhender l'influence relative des sources naturelles et anthropiques est le CPI (*Carbon Preference Index*). Le CPI se définit, pour les alcanes, comme le rapport entre la somme des concentrations des composés à nombre de carbone impair et la somme des concentrations des composés à nombre de carbone pair. Les cires végétales montrent, en effet, une prédominance marquée des alcanes impairs vis à vis des alcanes pairs. Le CPI associé est typiquement de l'ordre de 6-8 (De Almeida Azevedo, 1999 ; Standley et Simoneit, 1987 ; Rogge et al, 1993d). Comparativement, les alcanes issus des combustions incomplètes des dérivés du pétrole ne présentent aucune parité particulière et leur CPI est inférieur ou égal à 1 (Standley et Simoneit, 1987, Abas et Simoneit, 1996 ; De Almeida Azevedo et al, 1999 ; Simoneit, 1984). Pour les combustions de bois et de résidus de végétaux la signature est moins bien tranchée. Standley et Simoneit (1987) ont mis en évidence des CPI compris entre 1,2 et 4,6 dépendant des conditions de combustions (couvant, ou avec flamme). Ils expliquent l'abaissement observé du CPI, par rapport aux composés parents des cires végétales, par la formation d'alcanes pair issus des dégradations thermiques des composés macromoléculaires contenant des alcools à prédominance pairs. Plus récemment, Oros et Simoneit (2001a-b) ont calculé, pour les alcanes issus de combustion de bois, des CPI compris entre 0,5 et 3,4 avec une valeur moyenne de 1,5 pour les conifères et compris entre 2,6 et 6,8 (moyenne : 5,3) pour les arbres à feuilles caduques.

L'utilisation de cet outil diagnostique doit donc permettre de pouvoir mieux appréhender l'influence relative de ces différentes sources et de confronter cette nouvelle information aux interprétations réalisées dans la Partie I. Cependant les CPI discutés précédemment ont été calculés sur des séries d'alcanes dont le nombre de carbone est globalement compris entre C_{12} et C_{35} . Or, avec notre méthode analytique aucun alcane supérieur à C_{24} n'a pu être quantifié. La gamme de calcul est donc, dans notre cas, réduite et surtout ne décrit que partiellement l'apport biogénique primaire.

De la même façon, la limitation analytique, en termes de masse moléculaire des composés analysables, empêche la détection de molécules telles que les hopanes, stéranes, diastéranes (voir Chapitre I, Partie I, § III.3.2.2.2). Le phytane et le pristane, composés indicateur des émissions véhiculaires, n'ont, également, pas pu être quantifiés, en raison de problème de coélution.

		<i>Clos de l'Ours</i>		<i>Plan de l'Aiguille</i>		<i>Orelle</i>		<i>Sollières</i>	
		été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver
Décane	C ₁₀	0,1	5,0	<dl	<dl	0,1	1,0	<dl	0,9
Undécane	C ₁₁	0,1	1,4	<dl	<dl	0,1	0,3	0,1	0,3
Dodécane	C ₁₂	0,2	4,7	0,1	0,2	0,1	1,0	0,1	0,5
Tridécane	C ₁₃	2,4	34,1	0,3	1,5	1,6	5,1	0,2	2,9
Tétradécane	C ₁₄	5,7	65,1	0,4	7,4	5,1	13,6	0,6	8,3
Pentadécane	C ₁₅	8,5	65,6	0,8	7,4	7,3	16,4	0,9	11,2
Hexadécane	C ₁₆	3,3	34,4	0,4	3,1	3,3	6,8	0,3	3,9
Heptadécane	C ₁₇	3,1	31,7	0,4	2,7	3,7	7,5	0,5	4,4
Octadécane	C ₁₈	2,3	26,1	0,3	3,9	1,9	6,5	0,3	4,8
Nonadécane	C ₁₉	2,5	19,6	0,2	3,9	0,8	3,1	0,2	3,6
Eicosane	C ₂₀	0,4	5,9	0,1	0,4	0,3	1,0	0,1	2,6
Heneicosane	C ₂₁	0,20	2,5	0,2	0,1	0,3	0,7	0,2	0,5
Docosane	C ₂₂	0,2	1,9	0,1	0,1	0,6	0,1	0,1	0,2
Tricosane	C ₂₃	0,4	<dl	0,5	<dl	1,7	<dl	1,1	<dl
Tétracosane	C ₂₄	0,3	<dl	0,3	<dl	1,8	<dl	0,8	<dl
$\Sigma_{n-alc.}$ (ng.m⁻³)*		29,5	298,0	4,1	30,8	29,1	63,2	5,6	43,9
		(13,6-50,7)**	(71,6-481,6)	(1,8-11,6)	(4,5-70,8)	(16,0-35,9)	(14,4-188,4)	(2,6-12,1)	(14,5-76,6)
CPI (C₁₁-C₂₄) ***		1,39	1,12	1,47	1,04	1,17	1,14	1,38	1,12
		(1,20-2,00)	(1,00-1,52)	(1,19-2,16)	(0,97-1,22)	(1,06-1,26)	(1,00-1,39)	(1,17-1,52)	(1,00-1,89)

Tableau III-19: Concentration des n-alcanes (ng.m⁻³) : récapitulatif

* : Concentration totale en n-alcanes ; ** : valeurs extrêmes ;

*** : Carbon Index Preference calculé selon : $CPI = \frac{\sum(C_{11}-C_{23})}{\sum(C_{12}-C_{24})}$

IV.2 Campagne d'été

Lors de la campagne d'été, les plus fortes concentrations sont observées sur les sites proches des sources anthropiques (Tableau III.19) : le Clos de l'Ours et Orelle. Elles sont respectivement de 29,5 et 29,1 ng.m⁻³. Sur les sites d'altitude (Plan de l'Aiguille) et de fond de vallée (Sollières), les concentrations totales en alcanes sont beaucoup plus faibles: respectivement 4,1 et 5,6 ng.m⁻³. Ces niveaux de concentrations sont inférieurs à ceux relevés dans la littérature. En milieu urbain et en été, De Almeida Azevedo et al (1999) , Kendall et al (2001) et Tsapakis et al (2002) reportent respectivement des concentrations totales en n-alcanes linéaires compris entre 58,3 et 237,1 ng.m⁻³ (C₁₅-C₃₅) (Rio de Janeiro), de l'ordre de 160 ng.m⁻³ (C₁₀-C₃₄) (Londres) et de l'ordre de 270 ng.m⁻³ (C₁₄-C₃₅) (Santiago). A Kuala Lumpur (Abas et Simoneit, 1996), des concentrations en n-alcanes ont été enregistrées entre 26 et 335 ng.m⁻³ (C₁₆-C₄₀). Cecinato et al (1999) et Rogge et al (1993b) rendent compte de concentrations beaucoup plus faibles lors de prélèvements réalisés respectivement à Rome en été (Juillet) et à Los Angeles (Mai-Août). Ils trouvent des concentrations totales en alcanes de

l'ordre de 22 ng.m^{-3} ($\text{C}_{18}\text{-C}_{34}$) (Cecinato et al, 1999) et comprises entre 20 et 40 ng.m^{-3} ($\text{C}_{23}\text{-C}_{34}$) (Rogge et al, 1993b). Enfin, pour les atmosphères de fond et à la même saison, Gelencsér et al (1998) rapportent des concentrations totales comprises entre 15 et 40 ng.m^{-3} . Les différences observées entre nos valeurs et celles de la littérature ont pour principale cause la gamme des alcanes pris en compte dans le calcul de la concentration totale. En été, l'apport biogénique, caractérisé par des alcanes comportant des chaînes carbonées supérieures à 20 et dont les concentrations maximales sont observées pour $\text{C}>27$, est important et contribue de manière significative aux concentrations observées, même dans les grands centres urbains.

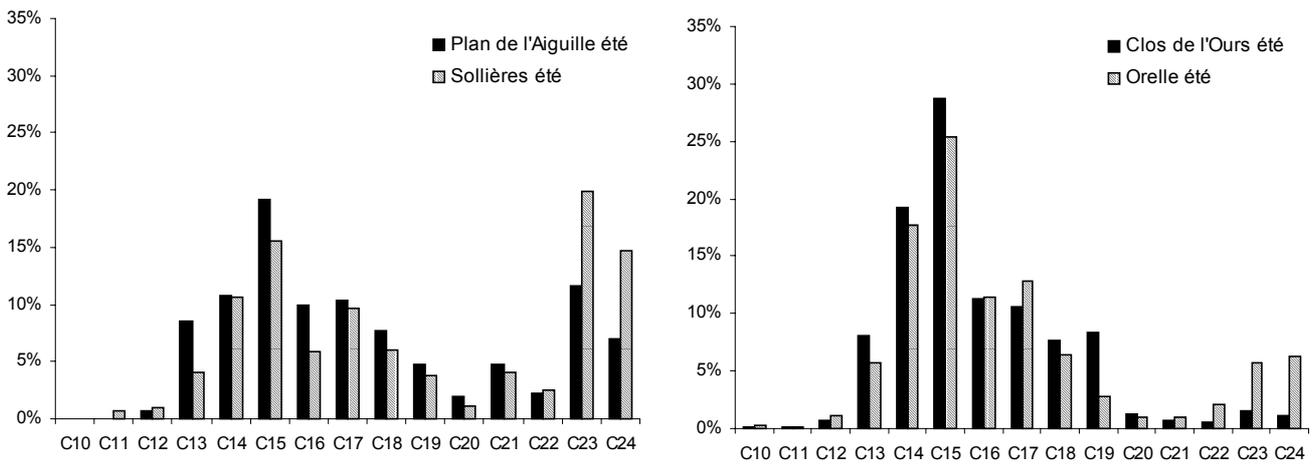


Figure III-32 : Distribution relative des n-alcanes : été

Sur l'ensemble des sites, les CPI moyens, calculés pour la gamme $\text{C}_{11}\text{-C}_{24}$, sont proches de 1 et compris entre 1,17 et 1,47, témoignant, en première approche, de l'influence prépondérante des sources anthropiques. Néanmoins, et compte-tenu de la faible description des alcanes d'origine biogénique, les CPI sont vraisemblablement sous estimés et la source naturelle ne peut être négligée. En effet, le ratio des concentrations entre n-alcanes impairs et n-alcanes pairs est sensiblement plus important sur les sites éloignés des sources anthropiques : Le Plan de l'Aiguille et Sollières avec des CPI respectivement de 1,47 et 1,38. L'influence des cires végétales sur la concentration totale y semble donc plus importante que sur les sites du Clos de l'Ours et d'Orelle, proches des sources anthropiques. Les distributions relatives en fonction du nombre de carbone de la chaîne carbonée (figure III.32) présentent également une nette différenciation entre les sites de fond et les sites de proximité. Au Clos de l'Ours et à Orelle, les distributions sont proches et la concentration totale en n-alcanes est dominée par les C_{15} et C_{14} . Pour les sites du Plan de l'Aiguille et de Sollières, un déplacement des distributions vers les alcanes plus lourds est observé. Les concentrations maximales sont, en effet, constatées pour les alcanes en C_{15} , C_{23} et C_{24} . Ce phénomène, particulièrement visible à Sollières, traduit une influence relative des sources naturelles plus

importante.

Simoneit et al (1990) ont proposé un outil permettant de quantifier l'apport des cires végétales à la concentration totale des n-alcane. Ce calcul est basé sur les différences de CPI entre les alcanes issus des dérivés du pétrole et ceux formant les cires végétales. La concentration des alcanes biogéniques (wax- C_n) est estimée par différence entre la concentration de l'alcane C_n et la moyenne des concentrations des alcanes C_{n-1} et C_{n+1} selon :

$$wax-C_n = [C_n] - \left(\frac{[C_{n+1}] + [C_{n-1}]}{2} \right)$$

Les valeurs de wax- C_n négatives sont considérées comme des valeurs nulles. Les concentrations en n-alcane provenant des cires végétales sont illustrées par la figure III.33.

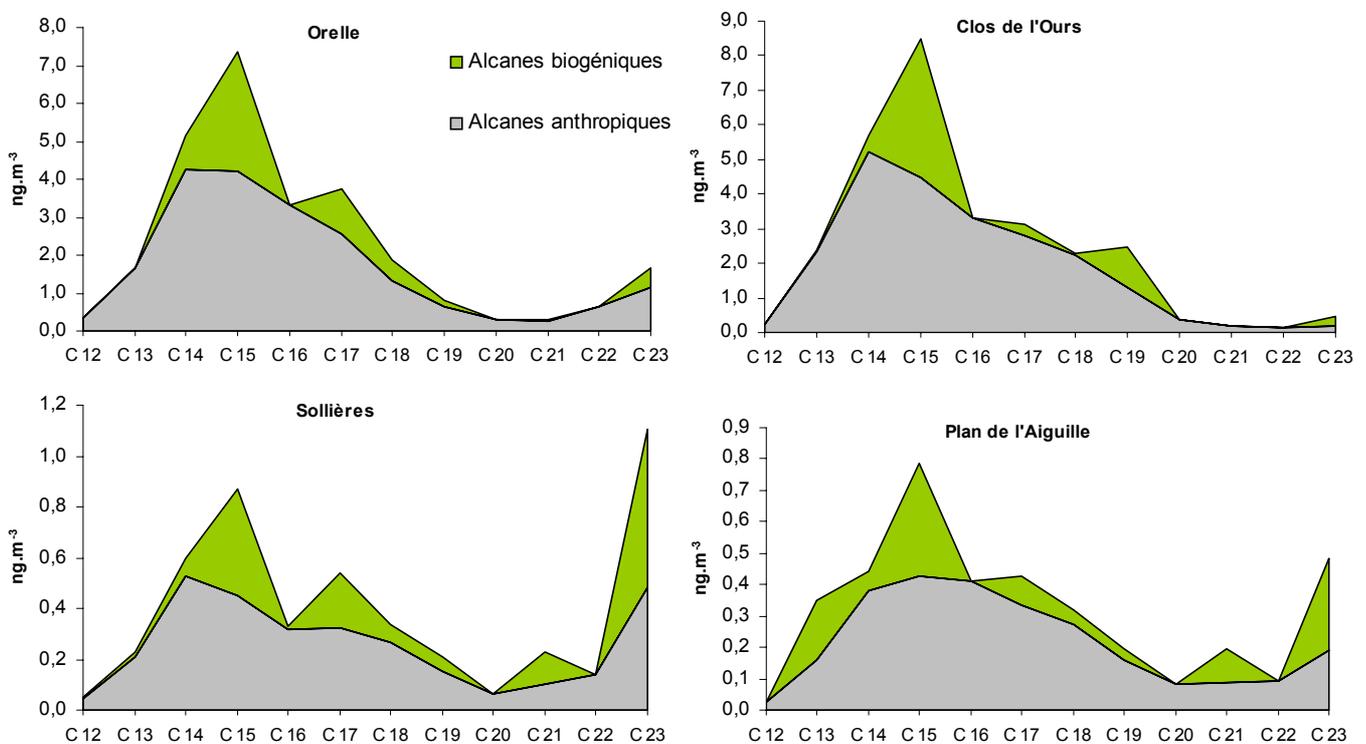


Figure III-33: Contributions des alcanes d'origine végétale : été

Selon ce mode de calcul, l'apport anthropique est prépondérant et contribue, en moyenne sur l'ensemble des sites, à environ 75% de la concentration totale en alcanes. Des différences entre les sites proches des sources et les sites d'altitude et de fond de vallée sont également visibles. En effet, l'apport anthropique constitue 79 et 78% respectivement au Clos de l'Ours et à Orelle tandis qu'au Plan de l'Aiguille et à Sollières cet apport est identique et représente 71% de la concentration en alcanes.

Ces différents résultats mettent en évidence l'influence des sources de proximité sur les caractéristiques chimiques de l'aérosol. Cependant, même sur les sites éloignés des sources de pollution, l'empreinte des n-alcanes demeure très caractéristique d'émissions anthropiques et très probablement des émissions véhiculaires. Pour la vallée de Chamonix, la relative homogénéité des empreintes entre le Clos de l'Ours et le Plan de l'Aiguille semble suggérer des mécanismes de transport entre le fond de la vallée et les hautes altitudes, mécanismes ayant déjà été invoqués lors de l'étude de la nopinone. Il convient néanmoins de pondérer l'importance de ces transferts au regard des différences de concentrations totales existant entre le Clos de l'Ours et le Plan de l'Aiguille.

Enfin, bien que les alcanes apparaissent comme très majoritairement d'origine anthropique, leur étude ne met pas en évidence de différences entre les vallées contrairement à ce qui a été observé pour les HAP et l'EC où les concentrations moyennes étaient globalement deux fois plus importantes dans la vallée de Chamonix que dans la vallée de la Maurienne. Pour expliquer la différence entre les concentrations en HAP et EC d'une part, et celles en alcanes d'autre part, une hypothèse peut être émise, mais cette dernière est très peu vérifiable. En effet, il a été montré que les spores fongiques ainsi que les microorganismes bactériens photo-synthétiquement actifs contiennent des n-alcanes à chaîne carbonée $<C_{20}$, dont l'empreinte est très proche de celles des alcanes issus des dérivés du pétrole (Rogge et al, 1993d ; Pio et al, 2001b). Une plus grande concentration de ces spores ou de ces microorganismes dans la vallée de la Maurienne pourrait donc expliquer les différences observées.

IV.3 Campagne d'hiver

La campagne d'hiver est marquée par des concentrations en n-alcanes beaucoup plus importantes que lors de la campagne d'été. Les concentrations les plus élevées sont observées au Clos de l'Ours (298 ng.m^{-3}) et à Orelle ($63,2 \text{ ng.m}^{-3}$) (Tableau III.19) et les plus basses sont constatées au Plan de l'Aiguille ($30,8 \text{ ng.m}^{-3}$) et à Sollières ($43,9 \text{ ng.m}^{-3}$). Conformément aux observations faites avec les HAP, les niveaux de concentrations sont, pour le Clos de l'Ours, proches de ceux rencontrés, à une saison similaire, dans de grands centres urbains tels que Rio ($96,8\text{-}581,2 \text{ ng.m}^{-3}$) (De Almeida Azevedo et al, 1999), Londres ($287\text{-}317 \text{ ng.m}^{-3}$) (Kendall et al, 2001), Los Angeles (146 ng.m^{-3}) (Rogge et al, 1993b) ou Rome ($79,1 \text{ ng.m}^{-3}$) (Ceccinato et al, 1999). Ils demeurent néanmoins inférieurs aux concentrations reportées par Aceves et Grimalt (1993) à Barcelone ($350\text{-}830 \text{ ng.m}^{-3}$).

Les différences de concentrations entre les vallées sont également bien retranscrites par les n-alcanes, même si le ratio entre les concentrations observées au Clos de l'Ours et à Orelle est plus élevé pour les HAP (13) que pour les n-alcanes (5).

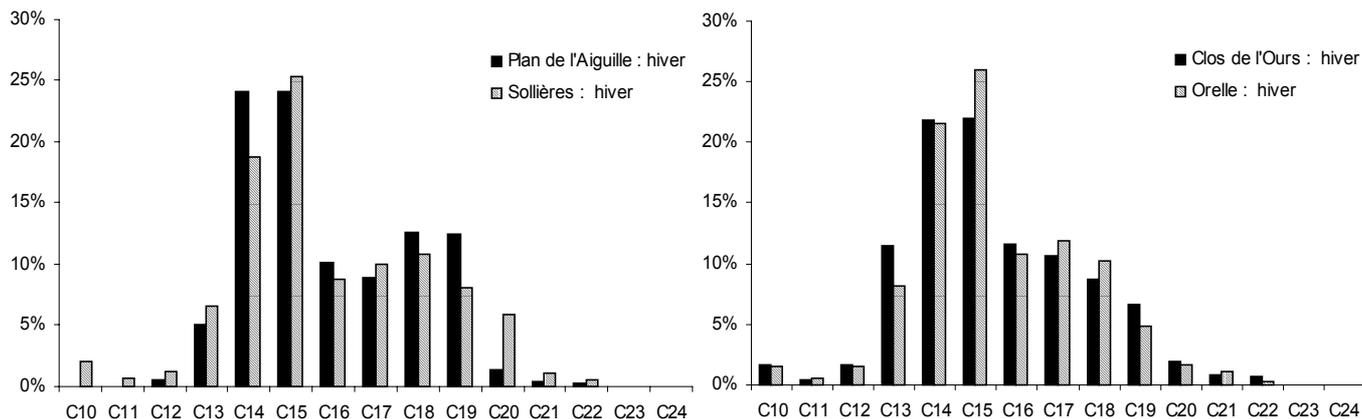


Figure III-34 : Distributions relatives des n-alcanes : hiver

Les distributions des alcanes sont très proches sur tous les sites (figure III.34). Elles sont toutes dominées par les alcanes en C₁₅ et C₁₄. On remarque également la disparition des alcanes en C₂₃ et C₂₄ et aucune parité particulière n'est observée. Les CPI sont, en moyenne, compris entre 1,04 et 1,14. De telles signatures indiquent clairement la prédominance des alcanes issus des combustions incomplètes des dérivés du pétrole et témoignent de l'absence d'alcanes d'origine végétale. Les sources d'alcanes apparaissent, de plus, comme identiques dans les deux vallées. L'apport très important lié à la combustion de bois dans la vallée de Chamonix, mis en évidence par les études des HAP, des indicateurs de feux et du rapport Σ/EC , n'apparaît pas sur l'étude de alcanes. L'addition de deux facteurs peut expliquer ce phénomène. Le premier réside dans la ressemblance entre les empreintes des n-alcanes liés aux combustions de bois et ceux caractéristiques des dérivés du pétrole. Bien qu'une certaine proportion des alcanes présents dans les cires végétales soient présents dans les aérosols de combustions de bois, un affaiblissement du CPI par rapport aux composés parents est observé et particulièrement pour les combustions de résineux (Oros et Simoneit, 2001a) et dans des conditions de feux couvants (Standley et Simoneit, 1987). Le second facteur est que les alcanes ne contribuent qu'à une fraction mineure de la matière organique émise par ce type de combustion (Simoneit, 2002a). Pour un aérosol de combustion de biomasse (feux amazoniens), les n-alcanes ne contribuent qu'à 4 % de la masse des composés quantifiés (Abas et al, 1995). Ce dernier facteur semble être le plus déterminant et peut également permettre d'expliquer la différence observée sur les ratios de concentrations entre le Clos de l'Ours et Orelle qui sont plus élevés pour les HAP que pour les alcanes. Il permet, de plus, d'éclairer le relatif découplage entre les alcanes et les indicateurs de feux mis en évidence lors de l'étude des ACP (§ III).

Enfin, pour le site du Plan de l'Aiguille, les n-alcanes présentent, à l'image des autres sites, une signature anthropique marquée. Les niveaux de concentrations semblent, de plus, relativement élevés pour une atmosphère représentative de la troposphère libre, même si

aucune comparaison avec la littérature n'a pu être effectuée, faute de données. Les concentrations hivernales sont néanmoins très supérieures aux concentrations estivales et sont de l'ordre de celles observées à Sollières en hiver. Or, les différents résultats discutés jusqu'à présent ont mis clairement en évidence le découplage existant entre le fond de vallée et le Plan de l'Aiguille. Les n-alcane mesurés sur ce site, à l'image des concentrations totales de la MOP (figure III.26), ne montrent aucune covariation avec le Clos de l'Ours. Ils ne proviennent donc pas du fond de vallée mais il est, à l'heure actuelle, très difficile de se prononcer sur leur provenance.

Influence des périodes météorologiques sur les n-alcane

Lors de la campagne d'hiver, l'influence des paramètres météorologiques sur les niveaux de concentrations, les apports relatifs des différentes sources et, plus généralement, sur les caractéristiques de l'aérosol, a été explicitement établie.

	<i>Clos de l'Ours</i>		<i>Orelle</i>		<i>Sollières</i>	
	P1	P2	P3	P4	P3	P4
CPI	1,22 (1,13-1,52)	1,07 (1,00-1,17)	1,07 (0,99-1,18)	1,17 (1,00-1,39)	1,62 (1,55-1,90)	1,07 (1,00-1,28)
$\Sigma_{n-alc.}$ (ng.m ⁻³)	303 (99-412)	297 (72-482)	29 (14-63)	83 (26-188)	17 (12-22)	59 (29-77)

Tableau III-20 : Influence des paramètres météorologiques sur les n-alcane : hiver

Sur les sites de Maurienne, l'influence des paramètres météorologiques est bien marquée, particulièrement à Sollières. Sur ce site, les deux périodes présentent des caractéristiques très tranchées (figure III.35). La période 3, caractérisée par des épisodes perturbés et une circulation de masses d'air descendant préférentiellement la vallée, est marquée par une concentration totale moyenne en n-alcane faible (17 ng.m⁻³) et un CPI relativement élevé (1,62) comparé aux autres sites (tableau III.20). Lors de la période 4, période anticyclonique et où un basculement de vent est observé à partir du 29/01, les concentrations en n-alcane augmentent brusquement pour atteindre une valeur moyenne de 59 ng.m⁻³ tandis que le CPI baisse rapidement jusqu'à des valeurs proches de 1 (moyenne : 1,07). Globalement, ce phénomène peut s'interpréter ainsi : au cours de la période 3, le site de Sollières se trouve sous l'influence du fond de la vallée, zone très peu peuplée et où le trafic routier est faible comparé à l'aval de la vallée. Les concentrations en n-alcane sont donc faibles. Le CPI élevé de cette période traduit certainement l'influence des combustions de

bois dont l’empreinte est perceptible dans le cas d’apports faibles des sources véhiculaires. Lors de la période 4, compte-tenu du basculement de vent, Sollières se trouve désormais sous l’influence de l’aval de la vallée. L’apport lié aux émissions véhiculaires devient alors plus important et les concentrations en n-alcanes augmentent. L’apport de type véhiculaire devenant plus important, le CPI diminue pour atteindre les valeurs caractéristiques des résidus de combustion du pétrole et l’empreinte des combustions de bois disparaît.

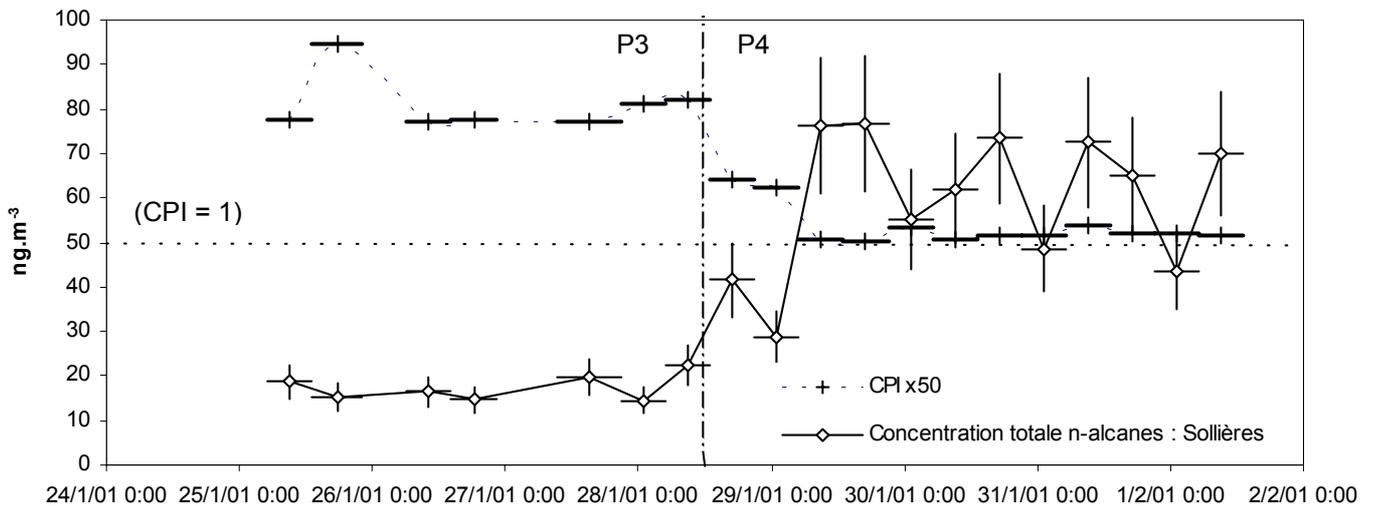


Figure III-35 : Evolutions de la concentration en n-alcanes et du CPI à Sollières : hiver

A Orelle, le même type de raisonnement peut être tenu sur l’évolution de la concentration totale des n-alcanes. Les différences entre périodes sont cependant moins marquées. Le changement d’orientation des vents dominants s’accompagne d’une augmentation sensible des concentrations passant en moyenne de 29 à 83 ng.m⁻³ mais chaque période présente plus de variabilité. L’augmentation parallèle des CPI moyens (1,07 durant la période 3 contre 1,17 au cours de la période 4) est davantage liée à des événements ponctuels qu’à deux régimes bien établis.

Au Clos de l’Ours, les niveaux de concentrations moyens sont identiques pour chaque période et de l’ordre de 300 ng.m⁻³ (Tableau III.20). Les concentrations des n-alcanes ne mettent donc pas en relief les processus d’accumulation mis en évidence pour les composés anthropiques primaires particuliers que sont les HAP et l’EC au cours de la période anticyclonique (Période 1). Ce résultat est surprenant et il est difficile de trouver une interprétation. De la même façon, la forte influence des combustions de bois au cours de la première période ne se traduit pas non plus par des concentrations plus élevées. Cependant, les valeurs relativement plus élevées du CPI au cours de cette période (CPI_{moy} = 1,22) par rapport à la période 2 (CPI_{moy} = 1,07), peuvent, peut-être, témoigner de leur apport.

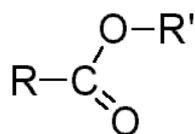
IV.4 Conclusion sur l'étude des alcanes

L'examen des résultats obtenus avec les n-alcanes montre une bonne cohérence avec les différents résultats mis en évidence dans la première partie du Chapitre III. Globalement, les mêmes variations saisonnières sont observées avec des concentrations hivernales toujours supérieures aux concentrations estivales. Egalement, les différences de concentrations entre vallées et entre sites sont bien retranscrites. Les n-alcanes ne présentent cependant pas tout à fait le même comportement que les HAP et certains points, comme l'absence d'accumulation au cours de la période anticyclonique hivernale dans la vallée de Chamonix et les fortes concentrations observées, au Plan de l'Aiguille l'hiver, sont difficiles à appréhender.

Même si notre méthode analytique ne prend que très partiellement en compte l'apport biogénique, les n-alcanes semblent préférentiellement provenir des sources véhiculaires. Enfin les combustions de bois n'apparaissent pas comme des sources importantes d'alcanes.

V Les esters

V.1 Point bibliographique



Les esters sont beaucoup moins décrits dans la littérature que les autres familles de composés. Les principales sources mises en évidence sont l'émission par les végétaux supérieurs et la combustion de biomasse. Les cires végétales contiennent principalement des esters dont la chaîne carbonée est comprise entre C₂₈ et C₃₆ à prédominance paire (Simoneit et al, 1991). Dans l'aérosol de combustion de bois, les esters détectés sont compris essentiellement entre C₂₁ et C₃₃ (C_{max} = 26) avec des groupements « acides » (R) compris entre C₁₂ et C₁₆ et les groupements alcools (R') variant de C₉ et C₂₁ (Oros et Simoneit, 2001b). Des esters à très haut poids moléculaire (>C₄₀) ont également été mis en évidence dans l'aérosol issu de la combustion de débris végétaux (Standley et Simoneit, 1987 ; Elias et al, 1999). Dans l'étude menée par Elias et al (1999), les esters détectés présentent un groupement « acide » (R) comportant préférentiellement 16 atomes de carbone et des groupements R' variant entre C₂₂ et C₃₄. Enfin, et à titre plus anecdotique, Fine et al (1999) ont caractérisé la présence d'esters lourds dans l'aérosol émis par la combustion de bougies en cire d'abeilles.

Pour les esters qui ont été quantifiés dans notre étude, les n-alcanoates de méthyle, l'information bibliographique est encore plus parcellaire. Très peu d'auteurs y font référence, malgré le nombre important d'études menées sur la spéciation de la matière organique. Ils ont néanmoins été identifiés, mais non quantifiés, en milieu urbain par Rogge et al (1993b). Mayol-Bracero et al (2001) ont également mis en évidence leur présence sur des échantillons

collectés sur l'île de Puerto Rico. Cependant, ce dernier article a été ouvertement critiqué par Simoneit (2002b), critiques non spécialement liées aux esters identifiés dans cette étude mais plutôt dirigées contre le manque, à la fois de données brutes et de détails dans la description du protocole analytique. Enfin, récemment Fine et al (2001, 2002) ont détecté et quantifié des alcanates de méthyle (C₁₇-C₂₇) sur des aérosols de combustion de bois.

		Clos de l'Ours		Plan de l'Aiguille		Orelle		Sollières	
		été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver
Octanoate de méthyle	C ₉	0,33	15,07	0,03	0,01	0,46	2,18	0,27	5,54
Décanoate de méthyle	C ₁₁	2,14	24,16	0,09	0,03	1,72	3,80	1,78	8,12
Dodécanoate de méthyle	C ₁₃	0,02	<dl	0,02	0,08	0,11	0,06	0,03	0,08
Tétradécanoate de méthyle	C ₁₅	0,01	<dl	0,02	<dl	0,08	<dl	0,02	<dl
Pentadécanoate de méthyle	C ₁₆	0,03	<dl	0,02	0,22	0,16	<dl	0,07	<dl
Hexadécanoate de méthyle	C ₁₇	0,38	<dl	0,13	1,24	1,18	0,45	0,83	0,40
Heptadécanoate de méthyle	C ₁₈	<dl	<dl	<dl	0,04	<dl	<dl	<dl	<dl
Octadécanoate de méthyle	C ₁₉	0,08	<dl	0,10	0,13	0,30	<dl	0,26	0,04
Σ Esters (ng.m⁻³)		3,00	39,23	0,42	1,74	4,02	6,48	3,27	14,18
		(1,1-4,5)	(7,7-76,5)	(0,2-0,9)	(0,4-9,1)	(2,1-5,6)	(1,2-15,7)	(0,8-5,1)	(3,0-27,8)

Tableau III-21: Concentration des esters (ng.m⁻³) : récapitulatif

V.2 Concentrations totales et empreintes

Au cours de la campagne d'été, les concentrations totales des esters sont du même ordre de grandeur sur les trois sites de fond de vallée (le Clos de l'Ours, Sollières, et Orelle) et sont comprises entre 3,0 et 4,0 ng.m⁻³ (Tableau III.21). Elles sont d'un ordre de grandeur inférieur sur le site du Plan de l'Aiguille (0,42 ng.m⁻³). Elles apparaissent, de plus, légèrement supérieures dans la vallée de la Maurienne contrairement aux différents composés discutés précédemment. Les distributions des esters (figure III.36) sont relativement homogènes sur tous les sites et dominées par les C₁₁ et C₁₇ qui représentent globalement entre 53 et 84 % des concentrations totales. On note cependant un léger glissement de la distribution vers les esters plus lourds au Plan de l'Aiguille comparé aux sites de fond de vallée.

Pour la campagne d'hiver, les concentrations totales sont supérieures à celles relevées en été et sont comprises entre 1,7 et 39,2 ng.m⁻³. L'augmentation inter saisonnière n'est cependant pas équivalente pour tous les sites. La plus forte variabilité est observée au Clos de l'Ours avec un ratio entre concentrations hivernales et estivales de 13 alors qu'il n'est que de 1,6 à Orelle. Pour les sites éloignés des sources anthropiques, Sollières et le Plan de l'Aiguille, ce ratio est de l'ordre de 4. On retrouve ici des variations sensiblement équivalentes à celles rencontrées pour les n-alcanes.

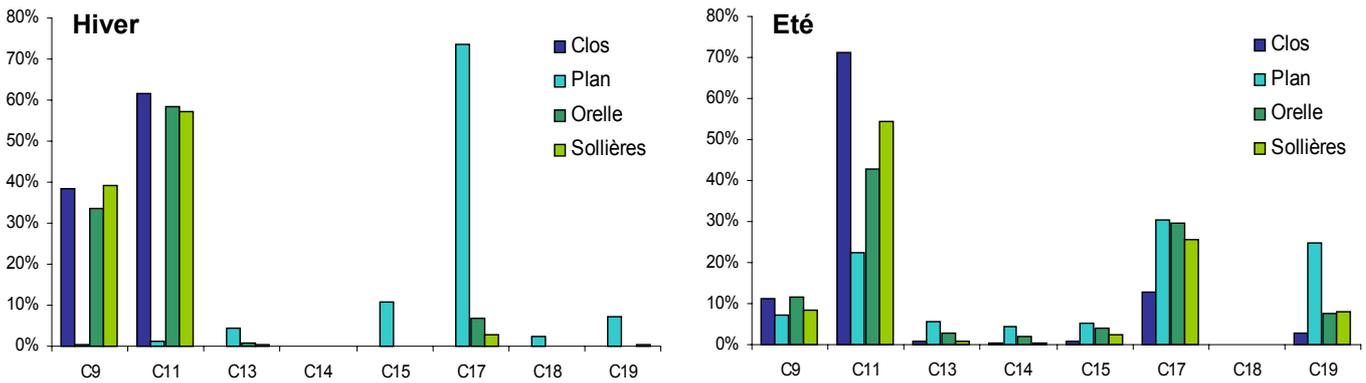


Figure III-36 : Distributions relatives des esters en fonction de leur nombre total d'atomes de carbone

Il est également intéressant d'observer que tous les esters ne présentent pas le même comportement. A l'exception du Plan de l'Aiguille, si pour les esters légers et particulièrement le décanoate de méthyle les concentrations sont beaucoup plus élevées l'hiver, les esters plus lourds à l'image de l'hexadécanoate de méthyle présentent, quant à eux, des concentrations estivales plus élevées que celles rencontrées en hiver. Ce phénomène est bien traduit par les distributions (figure III.36), où sur les sites du Clos de l'Ours, d'Orelle et de Sollières, les contributions de l'hexadécanoate de méthyle aux concentrations totales sont inférieures à 7 % et sont dominées par les esters en C₉ et C₁₁. L'empreinte des esters au Plan de l'Aiguille est radicalement différente. L'hexadécanoate de méthyle représente, à lui seul, 71% des esters quantifiés tandis que le décanoate de méthyle est quasi absent témoignant une nouvelle fois du total découplage entre le fond de vallée et ce site d'altitude.

V.3 Comportement différencié des esters

Les différences de comportement entre les esters légers et les esters plus lourds, évoquées à l'examen des représentations des ACP, ont clairement été mises en évidence par l'étude des concentrations moyennes et des empreintes. Dans cette première approche, il semble que les esters légers soient plutôt anthropiques primaires comme en attestent les concentrations hivernales très supérieures, en fond de vallée, à celles observées l'été. Les esters plus lourds qui présentent des concentrations plus importantes en été par rapport à l'hiver apparaissent, par opposition, plutôt secondaires. Cependant, à l'heure actuelle, aucun mécanisme n'a été proposé pour expliquer une origine secondaire de tels esters. Une autre hypothèse est que ces esters plus lourds sont d'origine biogénique.

Examinons maintenant les évolutions au cours des périodes de prélèvements des deux composés caractéristiques de leur classe d'ester : le décanoate de méthyle (E11) et le l'hexadécanoate de méthyle (E17).

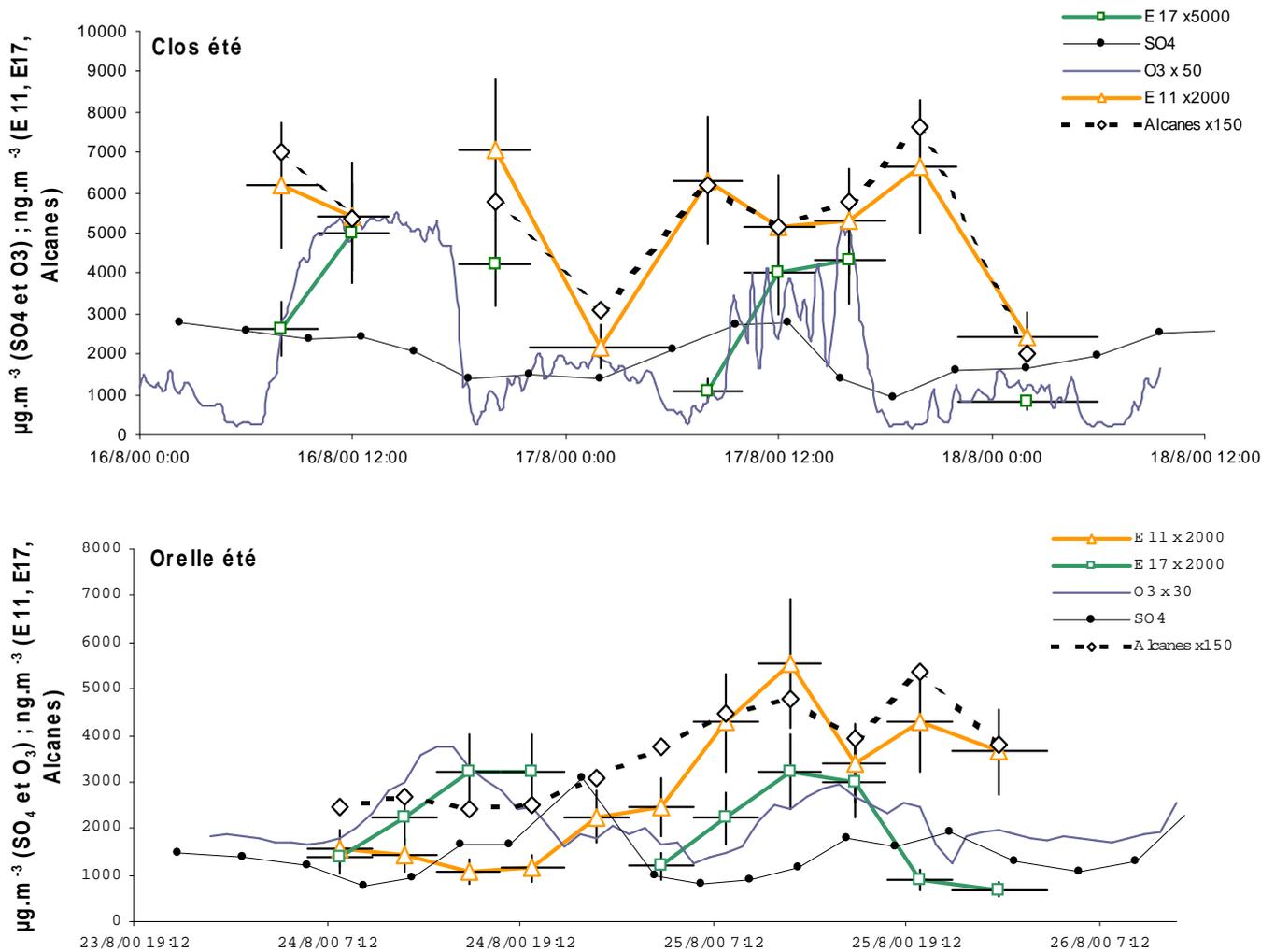


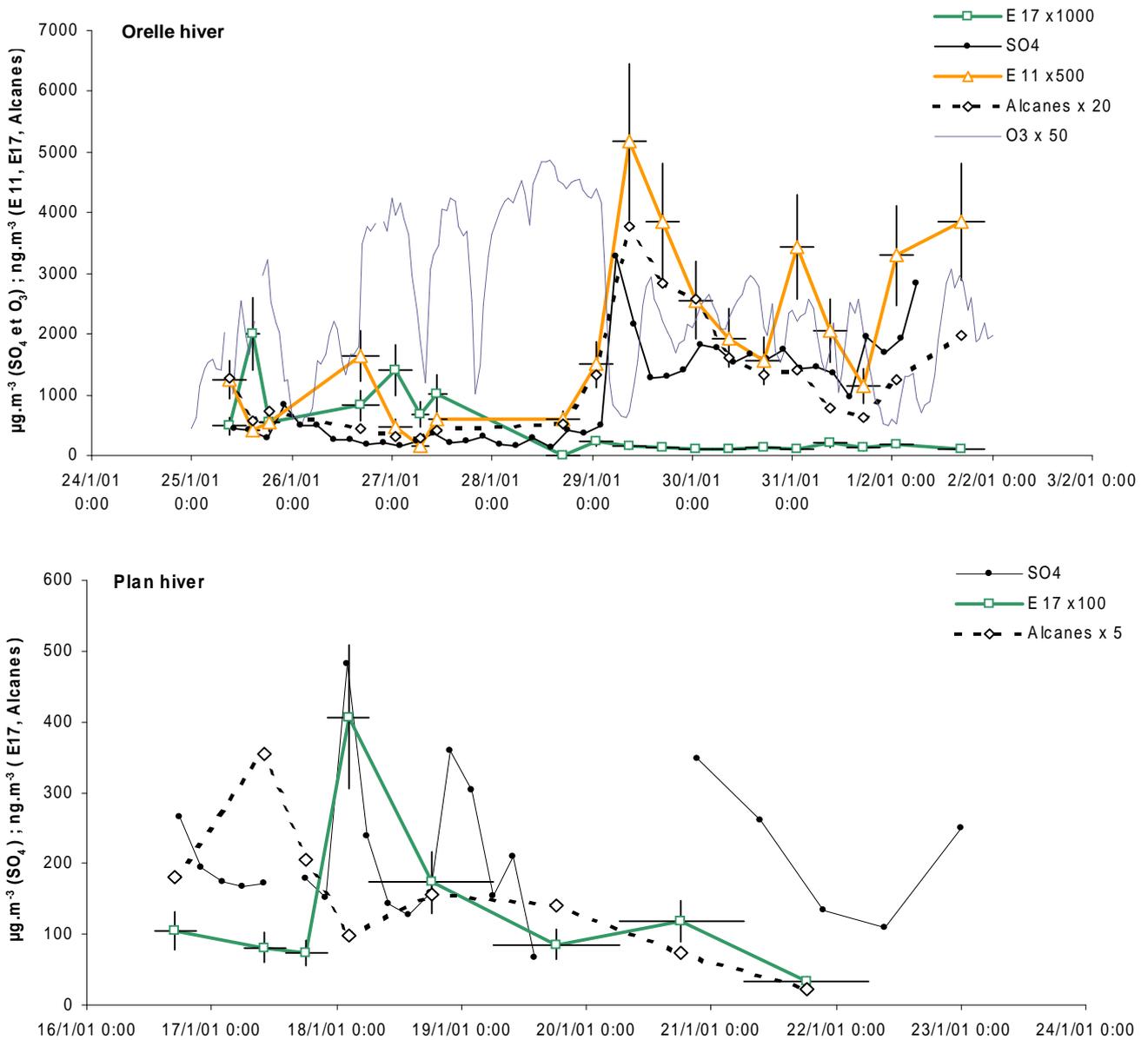
Figure III-37 : Evolutions comparées des concentrations du décanoate de méthyle (E 11), de l'hexadécanoate de méthyle (E17), de l'ozone, des sulfates et des n-alcanes (concentration totale) sur les sites du Clos de l'Ours et d'Orelle : été

La figure III.37 présente les évolutions comparées des concentrations du E 11 et du E17 sur les sites du Clos de l'Ours et d'Orelle, au cours de la campagne d'été. Sont également représentées, les évolutions des concentrations en ozone et en sulfates¹, deux composés secondaires, et celle de la concentration totale des n-alcanes, composés purement primaires.

Le caractère différencié de ces deux esters est bien visible sur la figure III.37. Le E 11 est très bien corrélé à la concentration en alcanes linéaires qui sont, comme nous l'avons vu, principalement issus de sources anthropiques. Par contre, l'évolution de la concentration du E 17 est très différente. La concentration est minimale le matin et augmente progressivement au cours de la journée pour atteindre son maximum aux alentours de 16h, puis diminue. Un tel

¹ Bien que les sulfates présentent une composante primaire nous pouvons considérer qu'ils sont, dans le cadre de notre étude, très majoritairement secondaires

comportement semble caractéristique d'émissions biogéniques mais les fortes corrélations entre le E 17 et l'ozone peuvent être le signe d'une production secondaire. Cependant, aucune covariation entre cet ester et le sulfate n'est observée. Il convient, de plus, de pondérer ces remarques, compte-tenu du faible nombre de points disponibles.



Figures III-38 : Evolutions comparées des concentrations du décanoate de méthyle (E11), de l'hexadécanoate de méthyle (E17), de l'ozone, des sulfates et des n-alcanes (concentration totale) sur le site d'Orelle et évolutions comparées des concentrations du E17, des sulfates et des n-alcanes au Plan de l'Aiguille : hiver

Lors de la campagne d'hiver, au Clos de l'Ours, le E17 n'a pas pu être quantifié (sous les limites de détection), malgré son identification formelle lors des combustions de bois.

Cependant, lors de ces combustions, le E17 ne représente qu'une infime fraction de l'OC émis (entre 0,025 et 0,47 ‰ -Fine et al, 2001 ;2002-). Les concentrations du E11 demeurent, comme pour l'été, très corrélées aux alcanes (figure III.38). A Orelle (figure III.38) et à Sollières (figure non présentée) les concentrations du E17 ne présentent aucune corrélation avec les différents composés quantifiés et sont très constantes au cours de la semaine de prélèvements. Le basculement des vents dominants, le 29 janvier, n'induit aucun changement observable des concentrations de cet ester. Par contre, pour le E11, l'influence du basculement de vent est très net et sa concentration est très corrélée aux concentrations des sulfates et des alcanes.

Au regard de ces différents résultats, le E11, dont la concentration est toujours étroitement liée à celles des alcanes, apparaît comme issu de sources anthropiques et très probablement de sources véhiculaires. Pour le E17 la source biogénique semble prépondérante.

Cependant, sur le site du Plan de l'Aiguille, le E17 est l'ester prédominant. ses concentrations sont, par ailleurs, plus élevées l'hiver que l'été. L'hypothèse d'une unique source biogénique pour cet ester est donc difficile à tenir, étant donné l'absence de végétation à cette altitude et le total découplage avec le fond de vallée. Sur la figure III.38, où sont représentées les évolutions des concentrations du E17 et du sulfate ainsi que celle de la concentration totale en n-alcanes, au Plan de l'aiguille et au cours de la campagne d'hiver, il apparaît une covariation sensible entre le sulfate et le E17, suggérant l'existence de processus de formation secondaire. Dans cette hypothèse de formation secondaire, les mécanismes doivent être relativement lents. En effet, sur les sites de fond de vallée il n'existe aucune corrélation entre le E17, quand il a pu être mesuré, et le sulfate. Ce phénomène est particulièrement visible en Maurienne, sur le site d'Orelle (figure III.38), où la bascule des vents dominants induisant une nette augmentation des concentrations en sulfates ne se traduit pas par une augmentation de la concentration en E17. Proposer un mécanisme est toutefois très délicat et prématuré, des mesures complémentaires étant nécessaires à la validation de cette hypothèse. Cependant, l'abondance particulière de cet ester comportant une chaîne carbonée linéaire de 16 carbone peut suggérer un mécanisme de formation à partir de l'acide hexadécanoïque, acide carboxylique à chaîne longue (>C₉) le plus abondant dans l'atmosphère (Rogge et al, 1993b ; Tsapakis et al, 2002 ; Pio et al, 2001a-b ; De Almeida Azevedo et al, 2002 ; Fraser et al, 1998 ; Abas et Simoneit, 1996).

V.4 Conclusion sur l'étude des esters

L'étude des esters a principalement mis en évidence des sources différentes pour les deux esters majoritaires. Il semble, en effet, que le décanoate de méthyle soit issu de sources anthropiques et probablement de sources véhiculaires sur la base de ces étroites corrélations avec les alcanes. L'hexadécanoate de méthyle semble, quant à lui, issu majoritairement de sources biogéniques (respiration, ou phénomène d'abrasion sur les feuilles). Un processus de

formation secondaire de cet ester paraît également probable.

VI Nouveaux indicateurs de feux ?

L'étude des ACP (§ III) a montré des regroupements entre les molécules connues comme indicatrices des combustions de bois (vanillin, guaiacol, syringol, vanillin, acétosyringone, coniferyl aldéhyde le syringaldéhyde) et des molécules non référencées dans la littérature : le désaspidinol ($C_{11}H_{14}O_4$) et le 1,3-diméthyl-adamantane ($C_{12}H_{20}$) dont les structures sont présentées dans la figure III.39.

Le désaspidinol est une molécule chimiquement proche des composés émis par les combustions de bois. Il a été identifié, uniquement en hiver, sur la quasi totalité des échantillons collectés au Clos de l'Ours mais pas en Maurienne. Il est analysé dans la fraction polaire de l'échantillon et aucune trace n'a été détectée dans les blancs. Il a été quantifié en prenant comme facteur de réponse relatif celui de l'acétosyringone ($C_{10}H_{12}O_4$), molécule chimiquement la plus proche. Le 1,3-diméthyl-adamantane a une structure qui s'apparente à celle des terpènes. Il a été identifié au Clos de l'Ours et sur les sites de Maurienne, uniquement l'hiver. Il est analysé dans la fraction apolaire de l'échantillon et est présent dans les blancs filtres mais à l'état de trace. Sa quantification a été réalisée en considérant le facteur de réponse relatif du dodécane ($C_{12}H_{26}$).

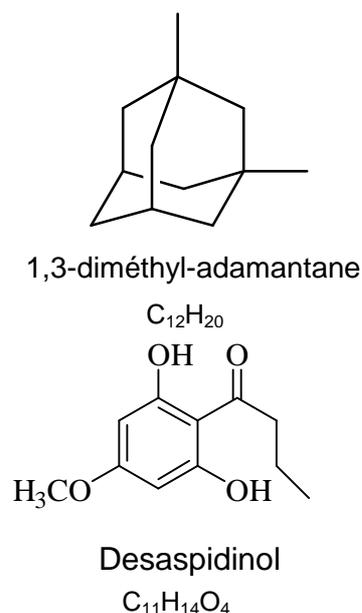


Figure III.39 : Structure chimique du 1,3-diméthyl-adamantane et du désaspidinol

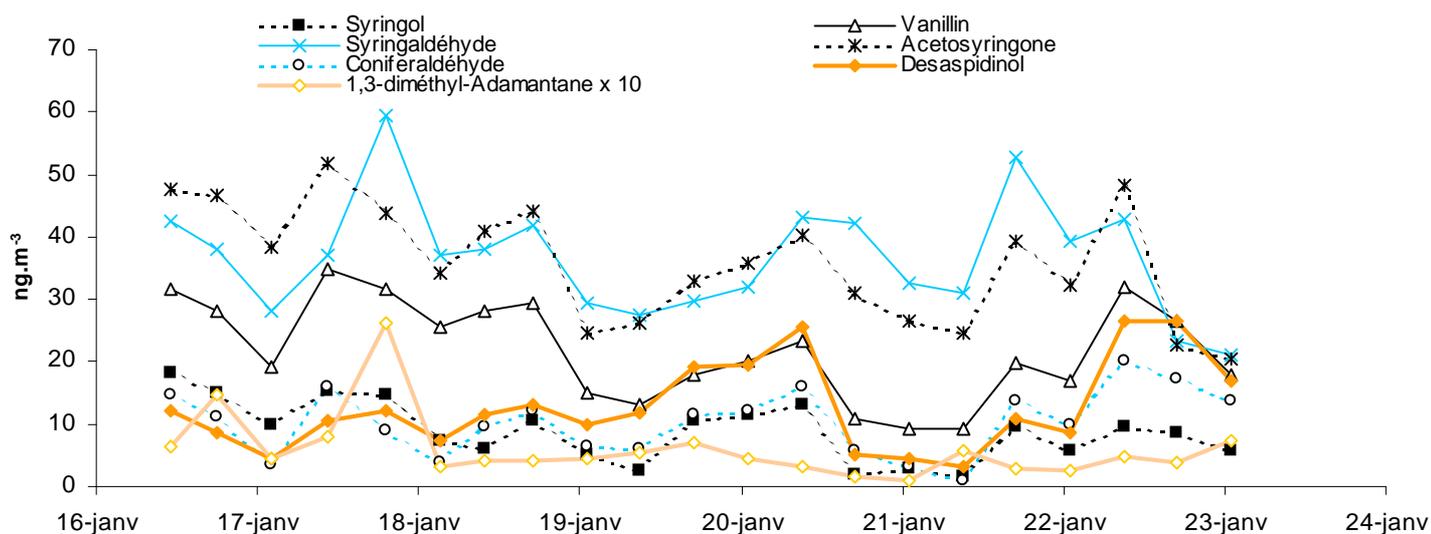


Figure III-40 : Evolutions des concentrations du désaspidinol, du 1,3-diméthyl-adamantane et des 6 composés indicateurs de feux : Clos de l'Ours (hiver)

Sur le site du Clos de l'Ours (figure III .40), où les séries de valeurs sur ces différents composés sont complètes, le désaspidinol est relativement bien corrélé aux indicateurs de feux et les coefficients de corrélation de Pearson sont compris entre 0,20 et 0,81. Pour le 1,3-diméthyl-adamantane, les corrélations sont moins étroites (coefficient de Pearson compris entre 0,07 et 0,49). Dans la vallée de la Maurienne, les corrélations sont plus délicates à établir entre le 1,3-diméthyl-adamantane et les indicateurs de feux, compte-tenu de la discontinuité des séries de valeurs. Néanmoins à Orelle, entre le 23/01 à 13h00 et le 01/02 à 22h, les coefficients de Pearson calculés entre le 1,3-diméthyl-adamantane et le syringol, la vanilline, et l'acétosyringone sont respectivement de 0,22 ; 0,05 et 0,31.

Le désaspidinol présente beaucoup de caractéristiques communes avec les indicateurs de feux suggérant qu'il soit également émis par les combustions de bois. Par contre, les résultats obtenus pour le 1,3-diméthyl-adamantane rendent plus douteuse cette hypothèse.

VII Synthèse sur la spéciation quantitative de la MOP

La spéciation quantitative de la MOP a permis de déterminer globalement entre 10 et 74% de l'OC non corrigé. La fraction résolue est étroitement dépendante de la saison considérée et est nettement plus élevée l'hiver (34-74%) où l'apport des sources primaires anthropiques est prépondérant. Dans de telles conditions, la concentration totale des composés quantifiés est très bien corrélée à l'OC, témoignant de leur représentativité par rapport à l'OC. Ces corrélations indiquent également une bonne reproductibilité du protocole analytique mis en place, même si des doutes subsistent quant à la valeur absolue des concentrations ainsi déterminées. L'été, la fraction de l'OC résolue ne représente plus que 10 à 16%, suggérant une proportion importante de composés oxygénés et très probablement de composés secondaires.

L'examen des évolutions des concentrations individuelles, à l'aide d'analyses en composantes principales, a montré une bonne cohérence avec les interprétations effectuées au cours de la première partie de la discussion (découplage entre le site du Plan de l'Aiguille et le fond de vallée, la prépondérance des sources anthropiques sur les sites du Clos de l'Ours et d'Orelle en hiver..). Il a également permis la mise en évidence de comportements singuliers à l'image du caractère différencié de certains esters ou du découplage entre les n-alcanes et les indicateurs de feux.

Notre étude permet de mettre en lumière quelques points, mais il demeure encore très difficile de relier la composition de la matière organique particulaire à des problématiques plus générales comme la pollution photo oxydante.

Chapitre IV

Perspectives : développement d'une chaîne analytique complète pour l'analyse de la MOP

Chapitre IV

Perspectives : développement d'une chaîne analytique complète pour l'analyse de la MOP

I Objectifs

Les différents résultats discutés préalablement ont mis en évidence certaines limites du protocole d'analyse des composés constitutifs de la MOP. En premier lieu, le prélèvement par filtration totale à l'aide de systèmes haut débit souffre d'artefacts désormais bien connus mais les conséquences en terme de représentativité de l'échantillon collecté demeurent difficilement quantifiables. Ensuite, le protocole de traitement et d'analyse de l'échantillon collecté est entaché de pertes importantes, principalement pour les composés les plus volatils, et surtout ne permet pas de quantifier la grande majorité des composés présentant une ou plusieurs fonctions oxygénées (alcools, acides carboxyliques, aldéhydes et cétones). Or, ces composés présentent un grand intérêt, car si une part est d'origine primaire naturelle ou anthropique, une proportion importante résulte des processus d'oxydation des composés organiques volatils (COV) et constitue l'Aérosol Organique Secondaire (AOS) (voir Chapitre I, Partie I, § III.4). Les efforts de la communauté scientifique se sont portés particulièrement sur ces composés depuis une dizaine d'année par des études principalement menées en chambre de simulation sur l'oxydation des COV. Ils se sont intensifiées au cours de ces 5 dernières années avec l'apparition de mesures spécifiques en atmosphère réelle. Si l'influence des aérosols organiques secondaires à la fois sur le bilan de la pollution photo oxydante (Meng et al, 1997), sur le bilan radiatif terrestre ou sur le cycle global du carbone est désormais reconnue, elle demeure encore difficilement quantifiable. Il en est de même pour leur impact sur la santé publique. Schauer et al (2002b) estiment que dans des conditions de smog photochimique intense la contribution massique des composés organiques secondaires à l'OC (<2 μ m) peut atteindre 50 à 70%. Quantifier les composés majeurs de l'AOS en atmosphère réelle est donc devenu une nécessité pour une compréhension plus fine de la chimie de l'aérosol et de ses interactions avec le système atmosphérique et climatique. Cependant, leur mesure est très délicate et les difficultés sont principalement de trois ordres. Premièrement, la matrice organique de l'aérosol est constituée d'une multitude de composés, et chaque espèce ne représente généralement qu'une très faible proportion de la masse totale de la fraction organique. Les niveaux de concentrations sont, par conséquent, très faibles et imposent des temps de prélèvements longs. Les composés constitutifs de l'AOS sont, de plus, en équilibre entre les phases gazeuse et particulaire, rendant encore plus sensible l'influence des artefacts sur la représentativité de l'échantillon. Enfin, ces composés sont, en général, caractérisés par une polarité importante pouvant conduire, au cours de l'analyse, à une trop

grande affinité avec les colonnes chromatographiques. Ce phénomène entraîne une perte de résolution de leur détermination en présence des autres familles chimiques. Un traitement chimique préalable, diminuant leur polarité, peut alors être nécessaire à la résolution chromatographique de ces composés.

Les objectifs ont donc été de :

- développer et d'optimiser une méthode d'analyse quantitative de composés organiques oxygénés de l'aérosol, avec laquelle les pertes de matière sont minimales ;
- mettre au point un dispositif de collecte de la matière organique atmosphérique (gaz/particule) garantissant une bonne représentativité de l'échantillon.

Les différents travaux ne sont pas encore finalisés, ce chapitre présentera donc leur état d'avancement et les perspectives. Ils ont été menés avec l'aide de Sébastien Gaspard (Gaspard, 2002) et Bruno Jourdain respectivement pour le développement analytique et pour la mise au point du système de collecte.

II Développement et optimisation d'une méthode d'analyse des composés oxygénés

II.1 Choix et principe du protocole

L'expérience montre que la forte polarité des composés présentant des fonctions –COOH, –OH et –C=O, associée à la complexité de la matrice organique de l'aérosol atmosphérique, rendent très difficile leur analyse directe en GC/MS. Un moyen de cibler l'analyse sur ces composés oxygénés et d'en améliorer la séparation est de dériver les fonctions chimiques cibles par des groupements à haut poids moléculaire.

Pour les fonctions carbonyles (–C=O), la méthode la plus couramment utilisée consiste à former des hydrazones par réaction du groupement carbonyle avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). Les hydrazones ainsi formées sont ensuite analysées par CLHP/UV (Christensen et al, 2000 ; Grosjean et al, 1999 ; Kiss et al, 1999) ou CLHP/SM (Duane et al, 2002 ; Larsen et al, 2001, Grosjean et al, 1999). La technique de dérivation à la DNPH ne distingue, cependant, pas les α -hydroxy-carbonyles et les dicarbonylés correspondants. Ainsi, des composés comme le glycolaldéhyde et le glyoxal sont difficilement séparables par cette technique car ils forment les mêmes osazones (1,2-Bis(arylhydrazones)) (Yu et al, 1995 ; Grosjean et al, 1994 ; March, 1992). De plus, l'identification de composés inconnus par la méthode à la DNPH est délicate même avec l'utilisation d'un spectromètre de masse (Yu et al, 1995). Une deuxième méthode, développée

plus récemment, consiste à dériver les fonctions carbonyles par la *o*-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine (PFBHA), selon la réaction décrite sur la figure IV.1a, suivie d'une analyse, soit en CPG/SM (Yu et al, 1995 ; Le Lacheur et al, 1993, Spaulding et al, 1999), soit en CPG/ECD (*Electron Capture detection*) (Le Lacheur et al, 1993), soit en CLHP/UV (Wiesenthal et al, 2000). Les oximes ainsi formées sont facilement séparées en CPG et présentent de bonnes réponses chromatographiques (Spaulding et al, 1999 ; Yu et al, 1995). Cette méthode a été utilisée dans des matrices telles que l'eau, le sang, l'urine et l'air (Cancilla et al, 1992).

Les acides carboxyliques sont, quant à eux, généralement convertis en méthyle esters avant l'analyse par action, soit du diazométhane (CH_2N_2) (Dos Santos et al, 2002 ; Fraser et al, 1999 ; Rogge et al, 1993a-b-c-d ; Schauer et al, 1999a-b), soit du BF_3 en présence de méthanol (Simoneit, 1984). Cependant l'existence de méthyle esters dans l'atmosphère rend l'utilisation de telles techniques délicates. Chien et al (1998) rapportent une estérification des fonctions carboxyles par le pentafluorobenzylbromide (PFBBR), par substitution de l'hydrogène mobile par un groupement $\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_5$. Cette technique est toutefois délicate à mettre en place, le PFBBR étant un puissant lacrymogène. Enfin, une dernière alternative consiste à former des dérivés triméthylsilyles (TMS) par réaction entre les acides et le Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) (Figure IV.1b).

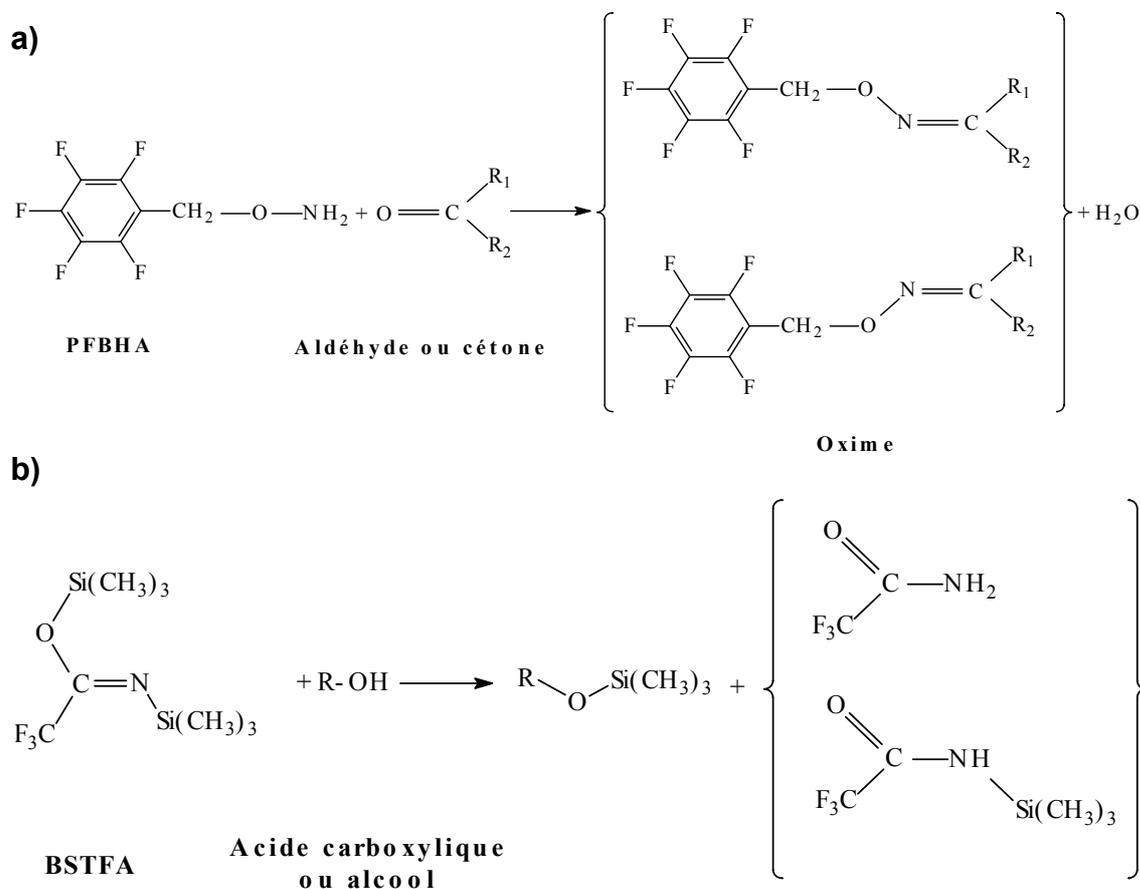


Figure IV-1 : Réactions de dérivation : (a) réaction entre un groupement carbonyle et le PFBHA,

(b) réaction entre un groupement carboxyle ou hydroxyle et le BSTFA (Yu et al, 1998)

Dans le cas de composés polyfonctionnels, comportant à la fois des groupements carbonyles, carboxyles et hydroxyles et dont la présence a été mise en évidence dans l'atmosphère, Le Lacheur et al (1993) ont proposé un protocole de dérivatisation préalable de l'échantillon en 3 étapes : dérivatisation au PFBHA des groupements carbonyles, méthylation des groupements carboxyles et silylation des groupements hydroxyles. Ce protocole est constitué de nombreuses étapes sensibles et surtout nécessite une analyse GC/MS après chaque étape de traitement de l'échantillon. Yu et al (1998) l'ont optimisé et appliquent une méthode en 2 étapes où les fonctions carbonyles sont dérivées au PFBHA et les fonctions carboxyles et hydroxyles sont dérivées au cours d'une même étape par le BSTFA (Figure IV.1). Une seule analyse par GC/MS est alors nécessaire. L'identification et la quantification des composés sont réalisées en s'intéressant aux fragments ioniques $m/z=181$ ($[\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2]^+$) pour les carbonyles et $m/z=73$ et 75 correspondant respectivement aux ions $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$ et $[\text{HO-Si}(\text{CH}_3)_2]^+$ résultant de la fragmentation des dérivés des alcools et des acides. Ce protocole a, de plus, été mis en place pour des échantillons collectés en chambre de simulation (Yu et al, 1998-1999a ; Cocker et al, 2001) et en atmosphère réelle (Yu et al, 1999b). La méthodologie expérimentale développée par Yu et al (1998) constituera donc le point de départ et la référence pour l'optimisation de notre protocole d'analyse des composés oxygénés polyfonctionnels.

Les objectifs initiaux étaient de contraindre les différents paramètres des deux dérivatisations rapportées par Yu et al (1998) afin de quantifier et de limiter les pertes subies au cours du protocole et de s'assurer de la reproductibilité et de la sensibilité de la méthode. Suite à certaines difficultés rencontrées, d'autres pistes ont, néanmoins, été explorées.

II.2 Etudes des solutions de standards

II.2.1 Les composés modèles

Pour l'optimisation du protocole de double dérivatisation, une série de composés modèles a été choisie (tableau IV.1). La plupart des composés retenus ont été identifiés comme produits des réactions d'oxydation des BTEX ou des terpènes par des études menées en chambre de simulation. Les autres composés ont été choisis pour leur probable origine secondaire par extrapolation des mécanismes d'oxydation atmosphérique initiés par le radical OH sur les BTEX. Dans ce cas, la sélection se limite aux composés aromatiques monocycliques et aucune rupture de cycle n'a été envisagée. Enfin, le 2-hydroxy-cyclohexanone permettra d'appréhender l'influence de l'encombrement stérique sur les dérivatisations et servira de molécule de remplacement pour des composés comme le 2-hydroxy-benzaldéhyde identifié par Forstner et al (1997) et Jang et Kamens (2001) comme produit de dégradation du toluène.

	Nom	Formule	M (g.mol ⁻¹) non dérivé	M (g.mol ⁻¹) dérivé	Identifié comme produits de dégradation des COV par :
Groupe 1	phénol	C ₆ H ₆ O	94	166	Forstner et al, 1997 ; Chien et al, 1998 ; Berndt et al, 1999 ; Jang et Kamens, 2001
	o-crésol	C ₇ H ₈ O	108	180	Forstner et al, 1997 ; Chien et al, 1998 Jang et Kamens, 2001
	p-crésol	C ₇ H ₈ O	108	180	Forstner et al, 1997 ; Chien et al, 1998
	2-ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122	194	
	4-ethylphenol	C ₈ H ₁₀ O	122	194	
	hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	110	254	
	résorcinol	C ₆ H ₆ O ₂	110	254	
	acide benzoïque	C ₇ H ₆ O ₂	122	194	Forstner et al, 1997 ; Chien et al, 1998 ; Jang et Kamens, 2001
	acide 4- hydroxybenzoïque	C ₇ H ₆ O ₃	138	282	
	acide pinique	C ₉ H ₁₄ O ₄	106	301	Yu et al, 1999a ; Jang et Kamens, 1999
Groupe 2	Acétophénone	C ₈ H ₈ O	120	315	Forstner et al, 1997
	Benzaldéhyde	C ₇ H ₆ O	106	301	Yu et al, 1997 ; Forstner et al, 1997; Jang et Kamens, 2001
	Nopinone	C ₉ H ₁₄ O	138	333	Yu et al, 1999a ; Aschmann et al, 1998 ; Hallquist et al., 1999
	Benzoquinone	C ₆ H ₄ O ₂	108	498	Yu et al, 1997 ; Berndt et al, 1999
	Phthaldialdéhyde	C ₈ H ₈ O ₂	134	524	
	Isophthaldialdéhyde	C ₈ H ₈ O ₂	134	524	Clifford et al, 2002
Groupe 3	2-hydroxy cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O ₂	114	381	
	acide cis pinonique	C ₁₀ H ₁₆ O ₃	184	451	Yu et al, 1999a ; Hoffmann et al, 1997 ; Jang et Kamens, 1999
	4-carboxy benzaldéhyde	C ₈ H ₆ O ₃	150	417	

Tableau IV-1 : Composés modèles utilisés pour l'optimisation du protocole de double dérivatisation

Les composés modèles sont repartis en 3 groupes :

- **Groupe 1** : composés présentant des fonctions –OH et/ou –COOH
- **Groupe 2** : composés présentant des fonctions –C=O
- **Groupe 3** : composés présentant à la fois des fonctions –OH/-COOH et –C=O

Les solutions des groupes 2 et 3 sont préparées dans l'acétonitrile et la solution du groupe 1 dans un mélange DCM/n-hexane (1 :1). Les concentrations individuelles des composés sont environ exactement de 0,5 mg.mL⁻¹. Enfin, à chaque solution, est ajouté du phényldodécane (C = 0,5 mg.mL⁻¹) qui jouera le rôle d'étalon interne.

II.2.2 Dérivatisations des composés modèles : solutions de référence

Le protocole de dérivatisations des solutions de composés modèles est inspiré de celui employé par Yu et al (1998 ;1999a).

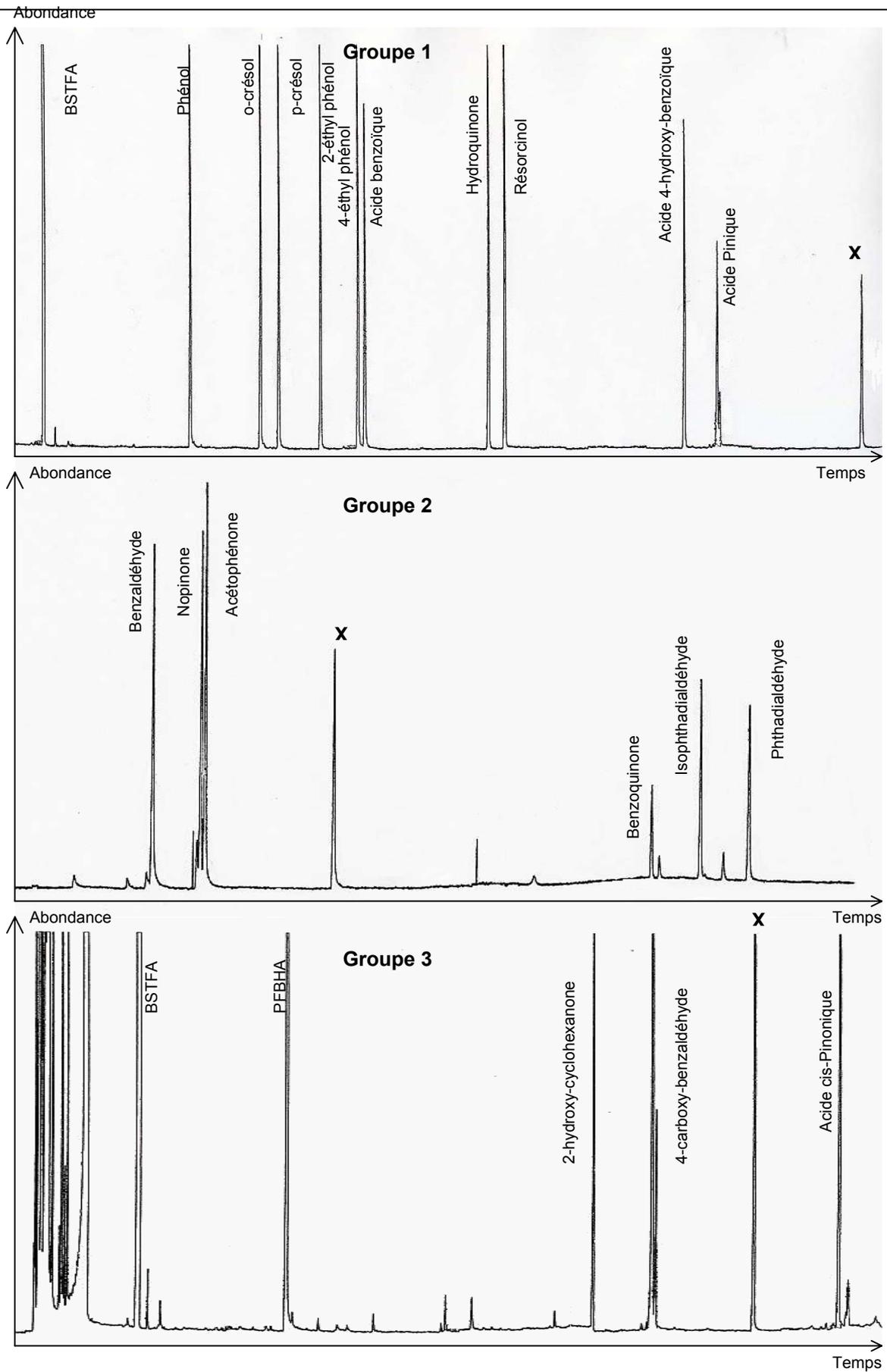


Figure IV-2 : Chromatogrammes CPG/FID des 3 solutions de standards dérivés
X : Phényldodécane (étalon interne)

Les fonctions carbonyles (Groupes 2 et 3) sont tout d'abord dérivées par le PFBHA (19 mM dans un mélange acétonitrile/eau (un minimum d'eau est utilisé pour dissoudre le PFBHA). 400 μ L de chacune des ces solutions sont prélevés et 400 μ L de PFBHA sont ajoutés à chaque aliquote. Le dérivateur est ainsi en large excès (env. x10) par rapport aux réactifs. Le mélange est ensuite laissé à température ambiante durant 24 heures, temps nécessaire à ce que la réaction soit complète (Yu et al, 1998 ; Le Lacheur et al, 1993). Ici, s'arrête la dérivatisation des composés du groupe 2. Ceux du groupe 3 sont évaporés à sec sous flux d'azote et repris dans 400 μ L de mélange DCM/n-hexane (1 :1) auquel sont ajoutés 20 μ L de BSTFA. Le mélange obtenu est chauffé au bain marie à 70°C pendant 2h30. Les composés appartenant au groupe 1 ne subissent que la seconde étape de dérivatisation.

Les solutions de composés ainsi dérivés sont analysées en CPG/FID. Les différents paramètres de la méthode employée sont détaillés en annexe IV.

La figure IV.2 présente les chromatogrammes obtenus pour les différentes solutions de standards. Tous les composés sont bien séparés par la colonne de type PTE 5 et affichent des pics chromatographiques bien définis. Les dérivés du PFBHA exhibent souvent des pics multiples pour les composés carbonylés non symétriques. En effet, la réaction avec le PFBHA produit deux isomères, du fait de la double liaison -C=N-, pouvant être séparés par chromatographie (Le Lacheur et al, 1993 ; Yu et al, 1995). Ces pics multiples ont clairement été identifiés pour la nopinone, la 4-carboxybenzaldéhyde et l'acide cis pinonique. Egalement, la 2-hydroxy benzoquinone subit la double dérivatisation. L'influence de l'encombrement stérique sur le rendement des réactions de dérivatisations semble donc, en première approche, relativement limitée. Enfin, la quasi absence de pics inconnus suggère que les réactions de dérivatisations sont complètes même pour les composés polyfonctionnels.

II.3 Optimisation de la dérivatisation des fonctions -OH et -COOH par le BSTFA

II.3.1 Objectifs

Si, qualitativement, la dérivatisation au BSTFA est tout à fait satisfaisante, il s'est avéré que les conditions de la réaction (température et temps) rapportées par Yu et al (1999a) engendraient une évaporation du solvant trop importante, entraînant ainsi une incertitude sur le volume de la solution. Or, dans l'objectif d'obtenir une méthode quantitative, la connaissance précise de ce volume est essentielle. Deux alternatives étaient dès lors envisageables. La première était de considérer que les pertes liées à l'évaporation étaient minimales pour les composés ciblés, compte tenu du greffage progressif des groupements à

haut poids moléculaires sur les liaisons –OH et –COOH. Si cette hypothèse apparaît comme raisonnable, elle impose une nouvelle évaporation à sec de l'échantillon pour réajuster le volume, étape critique de traitement. La seconde alternative consiste à trouver un nouveau couple (température/temps) présentant un rendement optimum et pour lequel les phénomènes d'évaporation sont négligeables. Afin de limiter les pertes au minimum, cette seconde alternative a été choisie.

II.3.2 Stratégie expérimentale

L'optimisation de la dérivation au BSTFA consiste à déterminer le meilleur compromis entre les deux principaux paramètres de la réaction : le temps (t) et la température (θ). Un plan d'expérience de type factoriel du premier degré à 2 niveaux a donc été mis en place. La modélisation envisagée pour la réaction est alors :

$$Y = \mu + E_t \cdot t + E_\theta \cdot \theta + I \cdot t\theta$$

où :

- Y est la *réponse* représentant la quantité de composé dérivé à un temps t et une température θ. Elle est définie comme :

$$Y = A_i / A_e$$

avec A_i : Aire du pic du composé dérivé i

A_e : aire du pic de l'étalon interne (phényldodécane)

- μ représente une constante
- E_t représente l'effet global du temps
- E_θ représente l'effet global de la température
- I représente le paramètre d'interaction entre le temps et la température

Le domaine expérimental testé (figure IV.3), c'est-à-dire les limites entre lesquelles les facteurs expérimentaux vont varier, est le suivant :

- $30 \text{ min} < t < 120 \text{ min}$
- $30^\circ\text{C} < \theta < 60^\circ\text{C}$

Seules les réponses Y_i aux bornes du domaine expérimental seront calculées et chaque mesure sera répétée 4 fois afin de tester la reproductibilité.

Pour les calculs matriciels, chaque facteur est normalisé entre –1 et +1. La limite basse du domaine exploré est fixée à –1 et la limite haute à +1 pour chaque facteur.

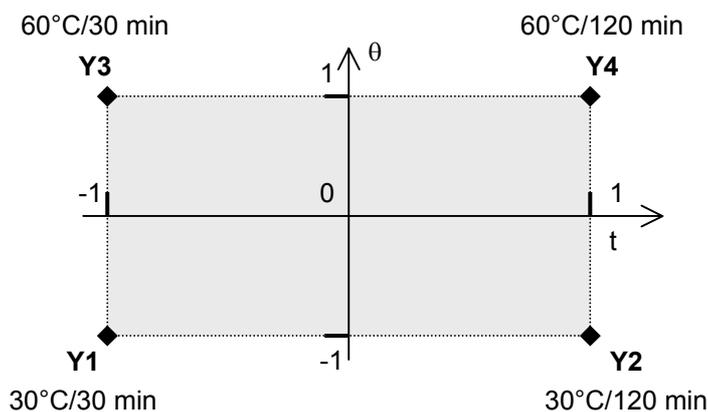


Figure IV-3 : Domaine expérimental : optimisation de la dérivation au BSTFA

La matrice des essais $[M_{essais}]$ peut alors s'écrire : $[M_{essais}] = \begin{matrix} & t & \theta \\ \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ +1 & -1 \\ -1 & +1 \\ +1 & +1 \end{bmatrix} \end{matrix}$

La matrice des effets $[M_{effets}]$ se déduit de la matrice des essais et s'écrit :

$$[M_{effets}] = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix}$$

Sachant que : $\begin{bmatrix} Y1 \\ Y2 \\ Y3 \\ Y4 \end{bmatrix} = [M_{effets}] \begin{bmatrix} \mu \\ E_t \\ E_\theta \\ I \end{bmatrix}$

Les différents paramètres de la modélisation (μ , E_t , E_θ et I) pour chaque composé s'écrivent alors en fonction des réponses obtenues :

$$\begin{cases} \mu = (+Y1 + Y2 + Y3 + Y4) / 4 \\ E_t = (-Y1 + Y2 - Y3 + Y4) / 4 \\ E_\theta = (-Y1 - Y2 + Y3 + Y4) / 4 \\ I = (+Y1 - Y2 - Y3 + Y4) / 4 \end{cases} \quad (1)$$

II.3.3 Résultats

Dans un pilulier de 1 mL, 20 μL de BSTFA sont ajoutés à 400 μL de la solution standard du groupe 1 à 0,5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ préparée dans le DCM/hexane. Le pilulier est ensuite obturé par une membrane en téflon et placé dans un bain-marie à une température θ pendant un temps t . Chaque manipulation est effectuée 4 fois. Les résultats sont présentés dans le tableau IV.2.

	Y1 30min/30°C		Y2 120min/30°C		Y3 30min/60°C		Y4 120min/60°C	
	moy.	σ	moy.	σ	moy.	σ	moy.	σ
phénol	1,41	0,12	1,84	0,04	2,02	0,04	2,26	0,06
o-crésol	0,24	0,01	0,88	0,19	1,84	0,19	2,21	0,09
p-crésol	0,50	0,02	1,35	0,16	1,87	0,08	2,12	0,08
2-ethylphenol	0,14	0,01	0,54	0,10	1,54	0,29	1,97	0,01
4-ethylphenol	0,47	0,02	1,29	0,17	1,86	0,09	2,08	0,06
acide benzoïque	1,42	0,18	1,38	0,08	1,52	0,05	1,65	0,07
hydroquinone	0,25	0,00	1,36	0,03	2,14	0,06	2,37	0,06
résorcinol	0,24	0,04	1,41	0,37	2,13	0,20	2,49	0,07
acide 4-hydroxybenzoïque	1,43	0,24	1,45	0,15	1,59	0,06	1,72	0,03
acide pinique	0,85	0,15	0,89	0,10	0,98	0,04	1,05	0,02

Tableau IV-2 : Moyennes et écarts types (σ) des réponses aux bornes du domaine expérimental : Optimisation de la dérivation au BSTFA

Pour tous les composés, la réponse Y est plus élevée au point du domaine expérimental (+1 ;+1) et les écarts types associés aux mesures en ce point y sont également les plus faibles, les déviations standards (σ /moy.) étant inférieures à 4% pour tous les composés. La méthode présente donc un très bon niveau de reproductibilité dans ces conditions expérimentales. Pour les autres points du domaine expérimental l'erreur relative est plus importante et est globalement comprise entre 3 et 26% .

A partir des équations (1) les valeurs des coefficients μ , E_t , E_0 et I ont été calculées et sont présentées pour chaque composé modèle dans le tableau IV.3.

	μ		E_0		E_t		I	
	valeur	erreur	valeur	erreur	valeur	erreur	valeur	erreur
phénol	1,88	0,07	0,26	0,01	0,17	0,02	-0,05	0,03
o-crésol	1,29	0,12	0,73	0,02	0,26	0,02	-0,07	0,07
p-crésol	1,46	0,08	0,54	0,00	0,28	0,04	-0,15	0,04
2-ethylphenol	1,05	0,10	0,71	0,05	0,21	0,05	0,01	0,10
4-ethylphenol	1,43	0,08	0,54	0,01	0,26	0,03	-0,15	0,05
acide benzoïque	1,49	0,10	0,09	0,04	0,02	0,02	0,04	0,03
hydroquinone	1,53	0,04	0,72	0,02	0,34	0,01	-0,22	0,01
résorcinol	1,57	0,17	0,74	0,04	0,38	0,05	-0,20	0,12
acide 4-hydroxybenzoïque	1,55	0,12	0,11	0,08	0,04	0,03	0,03	0,01
acide pinique	0,94	0,08	0,07	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01

Tableau IV-3 : Valeurs des coefficients de la modélisation μ , E_t , E_0 et I pour les différents composés : Optimisation de la dérivation au BSTFA

Exemple de calcul d'erreur pour μ_{phenol}

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial Y_1} \right)_{Y_2, Y_3, Y_4} \cdot dY_1 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Y_2} \right)_{Y_1, Y_3, Y_4} \cdot dY_2 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Y_3} \right)_{Y_1, Y_2, Y_4} \cdot dY_3 + \left(\frac{\partial \mu}{\partial Y_4} \right)_{Y_1, Y_2, Y_3} \cdot dY_4 = \frac{1}{4} \cdot (dY_1 + dY_2 + dY_3 + dY_4)$$

$$\Rightarrow d\mu = \frac{1}{4} (0,12 + 0,04 + 0,04 + 0,06) = 0,07$$

Au regard des résultats du tableau IV.3, il apparaît que le paramètre le plus influent sur la réaction est la température. En effet, pour tous les composés E_0 est supérieur à E_t . De plus, les effets E_t et E_0 sont toujours positifs. Ainsi, à l'intérieur du domaine expérimental, comme le montre la figure IV.4, une augmentation de la température ou du temps de réaction entraînera un meilleur rendement de la réaction de dérivatisation.

D'autre part, des différences apparaissent entre les composés. Les valeurs des coefficients caractérisant l'effet du temps et de la température sont faibles pour les acides, respectivement comprises entre 0,02 à 0,04 et entre 0,07 à 0,11. Pour les alcools, ces valeurs sont sensiblement plus importantes variant de 0,26 à 0,74 pour E_0 et de 0,17 à 0,38 pour E_t . Elles traduisent une plus grande amplitude de la réponse Y au sein du domaine expérimental pour les alcools que pour les acides.

Enfin, les faibles valeurs de I, comprises entre -0,22 et 0,01, témoignent du caractère indépendant des paramètres temps et température. De plus, l'erreur et la grandeur du paramètre d'interaction étant du même ordre, il peut être négligé.

Les modélisations des réactions avec le BSTFA n'ont cependant pas pu être validées par une répétition de mesures au point central du domaine expérimental (0 ;0). Il est donc hasardeux de tirer plus d'enseignements en dehors des points de mesures.

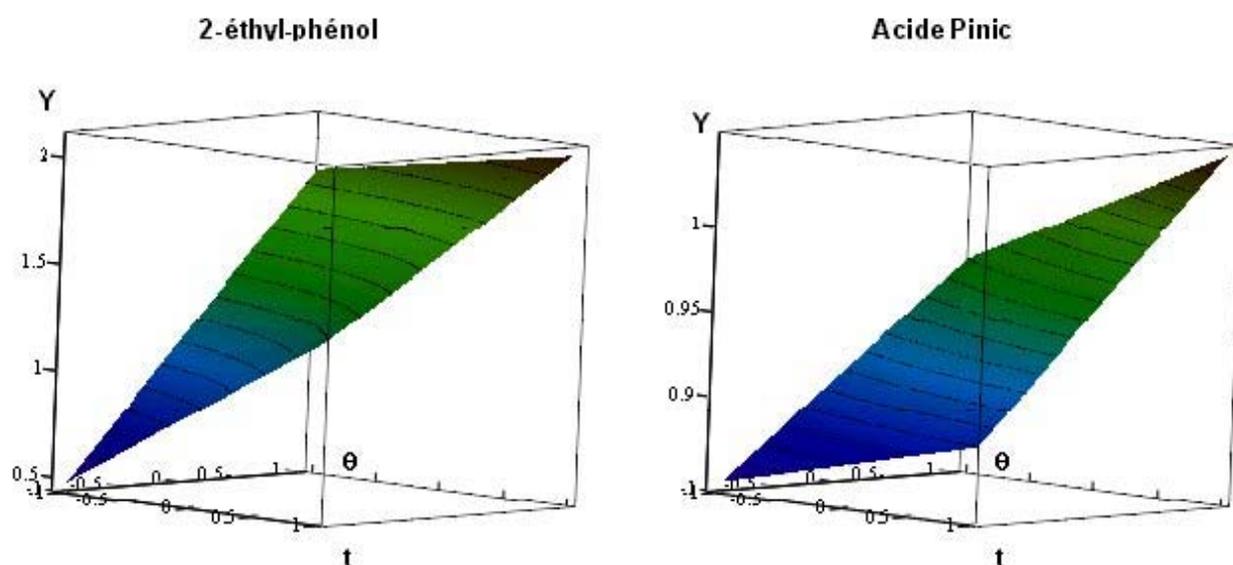


Figure IV-4 : Représentations des modélisations pour les réactions BSTFA/2-éthyl-phénol et BSTFA/acide Pinique

II.3.4 Conclusion

Le point 60°C/120 min constitue donc un optimum au sein du domaine expérimental. Il est, toutefois, difficile de le considérer en tant qu'optimum absolu même si un point de mesure réalisé à 60°C/240 min a montré des réponses plus faibles.

Néanmoins, les conditions 60°C/120min sont celles qui seront retenues pour effectuer la dérivation des fonctions hydroxyles et carboxyles, compte-tenu de la qualité des chromatogrammes (absence des pics caractéristiques des composés non dérivés) obtenue en ce point et surtout de l'excellente reproductibilité des réponses. Les solutions de standards devront, naturellement, être préparées dans ces mêmes conditions.

II.4 Optimisation de la réaction de dérivation des fonction –C=O par le PFBHA

Dans l'optique de la mise en place d'un protocole de double dérivation, la dérivation des fonctions carbonyles doit être effectuée en premier. Le blocage de liaisons –C=O prévient, en effet, les équilibres céto-énoliques, énols réagissant par la suite avec le BSTFA et compliquant ainsi l'interprétation des résultats. Yu et al (1999a) réalisent la dérivation au PFBHA pour des échantillons collectés sur filtre en même temps que l'extraction. L'extraction est réalisée à la méthode Soxhlet dans un mélange dichlorométhane (DCM) /acétonitrile (ACN) (1 :1) pendant 16h. Le greffage des groupements à haut poids moléculaire (=N-O-CH₂-C₆F₅) sur les molécules cibles permet, *a priori*, de limiter les pertes intervenant au cours de l'étape d'extraction. Cependant une étude préliminaire, réalisée sur des filtres imprégnés par la solution de composés modèles du groupe 2 et extraits dans les mêmes conditions que celles proposées par Yu et al (1999a), a mis en évidence des pertes importantes pour les composés les plus volatils (comprises entre 60 et 98% pour le benzaldéhyde, la nopinone et l'acétophénone). Nous avons donc envisagé des méthodes alternatives à l'extraction Soxhlet, comme l'extraction par ultrasons, utilisée notamment par Rao et al (2001) pour l'étude de composés similaires. Cette extraction aux ultrasons est plus brutale mais plus rapide que l'extraction Soxhlet.

II.4.1 Choix du protocole d'extraction

II.4.1.1 Stratégie expérimentale et protocoles

Trois protocoles d'extraction ont donc été mis en place et comparés :

- Soxhlet (SOX) selon Yu et al (1999a) ;
- Ultrasons avec bac à ultrasons (BAC) (type : *Branson 2210* ; $f = 47$ kHz) ;
- Ultrasons avec sonde (SONDE) (type : *vibracell 720405* à puissance variable – *Bioblock Scientific*- ; $f = 20$ kHz-)

Ces trois protocoles d'extraction ont été testés sur des filtres imprégnés par 400 μL de la solution du groupe 2 et séchés sous un léger flux d'azote.

Les extractions-dérivatisations aux ultrasons (BAC et SONDE) sont effectuées comme suit :

- 1) dans un ballon de 250 mL sont introduits 150 mL du mélange DCM/ACN (1 :1), le filtre imprégné des composés du groupe 2 et 400 μL de PFBHA (19 mM);
- 2) extraction-dérivatisation aux ultrasons (différentes conditions sont testées selon les possibilités de l'appareillage utilisé) ;
- 3) évaporation au rotovapor (40°C) jusqu'à l'obtention d'une fraction de env. 5 mL ;
- 4) évaporation à sec sous flux d'azote ;
- 5) reprise dans 400 μL de DCM/ACN (1 :1) ;
- 6) ajout de 10 μL de dodécane à 2,5 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (étalon interne) ;
- 7) analyse en CPG/FID.

L'extraction-dérivatisation au soxhlet (SOX) est réalisée avec 150 mL d'un mélange de solvants DCM/ACN (1 :1) auquel sont ajoutés 400 μL de PFBHA (19 mM). La température d'extraction, contrôlée à l'aide d'un bain marie, est de 85 °C. L'extraction se déroule sur une durée de 2 heures. Le traitement post extraction de l'échantillon est identique à celui utilisé lors du protocole « ultrasons ».

Les calculs des rendements des différentes extractions-dérivatisations étudiées sont effectués en prenant comme référence une solution de standards du groupe 2 dérivée selon le protocole décrit au paragraphe II.2.2 .

II.4.1.2 Résultats

Paramètres extractions	Benzaldéhyde	Nopinone	Acétophénone	Phényldodécane	Benzoquinone	Phthaldialdéhyde	Isophthaldialdéhyde
SONDE 15min 15W	74%	79%	27%	97%	150%	100%	120%
SONDE 15min 20W	56%	80%	26%	97%	29%	116%	113%
SONDE 30min 15W	60%	57%	21%	92%	19%	110%	111%
BAC 15min 20°C	0%	10%	0%	90%	4%	78%	84%
BAC 15min 50°C	0%	37%	2%	104%	42%	105%	113%
SOX 2H 85°C	2%	52%	8%	92%	14%	94%	92%

Tableau IV-4: Rendements des différentes extractions-dérivatisations testées

Toutes les manipulations n'ont été réalisées qu'une seule fois. Les résultats présentés dans le tableau IV.4 donnent donc un aperçu de l'efficacité des différents types d'extraction testés et appellent deux principales remarques.

Tout d'abord, des rendements supérieurs 100 % sont constatés. Ils traduisent, soit l'erreur et la variabilité analytique, soit une efficacité plus importante des réactions de dérivatisation dans les conditions rencontrées lors des différentes extractions que dans celles utilisées pour la solution de référence. Si ces deux facteurs sont encore difficilement dissociables, les excellents rendements calculés pour le phényldodécane (compris entre 92 et 104 %) suggèrent que les conditions d'extraction jouent un rôle important sur l'efficacité de la réaction, particulièrement pour les composés présentant deux fonctions carbonyles (Benzoquinone, Phthaldialdéhyde et Isophthaldialdéhyde).

En termes d'efficacité des techniques testées, une grande disparité dans les résultats est remarquée. Globalement, les meilleurs rendements sont observés pour l'extraction réalisée avec la sonde ultrasonore pendant 15 min et à une puissance de 15 W et sont compris entre 27 et 150%. Le point le plus intéressant est qu'avec cette technique, les composés les plus légers (benzaldéhyde, nopinone et acétophénone) semblent être extraits et dérivés de façon très satisfaisante contrairement au bac à ultrasons et à l'extraction Soxhlet. Une étude de la reproductibilité de cette méthode est alors nécessaire.

II.4.2 Reproductibilité de l'extraction-dérivatisation par sonde ultrasonore (15W ;15min)

L'inconvénient majeur de l'utilisation de la sonde, pouvant nuire à la reproductibilité de la méthode, est que le flux des ondes ultrasonores est anisotrope et ne présente donc pas une spatialité uniforme. Deux études de reproductibilité ont donc été menées en parallèle, la première sur des filtres entiers et la seconde sur des filtres découpés en morceaux d'environ 1 cm².

Le protocole utilisé pour ces deux études est le même que celui décrit au paragraphe II.4.1.1. La puissance de la sonde est fixée à 15 W et le temps d'extraction est de 15 min. 5 et 6 essais consécutifs ont été réalisés respectivement pour les filtres entiers et pour les filtres découpés. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux IV.5 et IV.6.

Pour le calcul des rendements, la solution de référence a été modifiée afin de mieux appréhender l'effet de l'extraction. Elle est préparée selon le protocole suivant : 400µL de la solution du groupe 2 sont ajoutés à 150 ml du mélange DCM/ACN (1 :1) contenant 400 µL de PFBHA (19mM). Cette solution est laissée 24h à température ambiante avant d'être reconcentrée et analysée selon le protocole décrit au paragraphe II.4.1.1.

Les rendements moyens calculés pour les filtres entiers sont compris entre 60 et 116% tandis que ceux calculés pour les filtres découpés sont compris entre 74 et 148%. Ils sont, de plus, pour chaque composé, supérieurs quand l'extraction a lieu sur des filtres découpés, à l'exception de la nopinone où les deux séries de manipulation présentent des rendements équivalents (145 %). Parallèlement, la reproductibilité, caractérisée par la déviation standard (ie : écart type/moyenne) semble légèrement meilleure dans le cas de filtres découpés. La moyenne des déviations standards est, dans le cas des filtres entiers, de 25 % alors qu'elle est de 21 % pour les filtres découpés. Les différences de reproductibilité entre les deux techniques testées ne sont cependant pas homogènes pour tous les composés. Dans le cas des composés comme la benzoquinone l'iso et le phthaldialdéhyde, les déviations standards sont en effet sensiblement plus faibles pour les filtres entiers. En revanche, la reproductibilité est nettement améliorée avec l'utilisation de filtres découpés.

Essai n°	Benzaldéhyde	Nopinone	Acetophénone	Benzoquinone	Phthaldialdéhyde	Isophthaldialdéhyde	phényldodécane
1	42%	155%	48%	112%	96%	92%	102%
2	33%	90%	50%	86%	109%	114%	112%
3	46%	109%	72%	110%	124%	122%	104%
4	84%	163%	69%	156%	108%	118%	103%
5	95%	209%	90%	116%	94%	109%	99%
Moyenne	60%	145%	66%	116%	106%	111%	104%
SD*	46%	32%	26%	22%	11%	10%	5%

Tableau IV-5 : Rendements des extractions-dérivatisations par sonde ultrasonore (15W;15min) sur filtres entiers

* SD : Déviation standard (écart type/moyenne)

Essai n°	Benzaldéhyde	Nopinone	Acetophénone	Benzoquinone	Phthaldialdéhyde	Isophthaldialdéhyde	phényldodécane
1	80%	184%	95%	167%	127%	151%	101%
2	76%	174%	103%	222%	167%	154%	112%
3	73%	138%	113%	109%	112%	103%	101%
4	60%	125%	65%	167%	149%	142%	97%
5	70%	133%	73%	118%	120%	114%	92%
6	84%	108%	107%	107%	93%	99%	90%
Moyenne	74%	144%	93%	148%	128%	127%	99%
SD	11%	20%	21%	31%	21%	19%	8%

Tableau IV-6 : Rendements des extractions-dérivatisations par sonde ultrasonore (15W;15min) sur filtres découpés

L'extraction-dérivatisation aux ultrasons et sur filtres découpés présente donc de très bons rendements associés à des reproductibilités acceptables. Cette méthode doit donc permettre l'analyse quantitative des composés carbonyles sur des échantillons réels.

Enfin les nombreux rendements supérieurs à 100 % témoignent d'efficacités de réaction plus importantes dans les conditions utilisées lors de l'extraction-dérivatisation que lors de la préparation de la solution de référence. L'étude quantitative devra alors être

effectuée avec une solution de standards préparée dans les mêmes conditions que les échantillons.

II.4.3 Application aux échantillons réels : problèmes et perspectives

Les objectifs de l'application du protocole précédemment mis au point sur des échantillons réels étaient de tester sa reproductibilité dans le cas d'une matrice organique complexe et également d'étudier l'influence du temps d'extraction et de la puissance de la sonde ultrasonore sur les rendements d'extraction-dérivatisation.

L'étude sur échantillons réels a mis en évidence la formation d'un dépôt solide lors de l'étape d'évaporation à sec sous flux d'azote. La présence de ce dépôt insoluble dans les 400 μ L du solvant de reprise (DCM/ACN) engendre une variabilité importante des résultats sur un même échantillon. Ce phénomène n'ayant pas été rencontré lors de l'étude de la reproductibilité de la méthode, ce précipité ne peut pas être attribué à la nature du filtre mais plutôt à des composés insolubles, dérivés ou non, présents dans l'aérosol. La nature physico-chimique de ce dépôt n'étant pas connue, des essais de dissolution ont donc été effectués en faisant varier la nature et le volume du solvant de reprise. Le méthanol s'est révélé être le seul solvant susceptible de dissoudre le dépôt dans un volume minimum (400 μ L). L'utilisation de solvants tels que le DCM, ACN et n-hexane, seuls ou en mélanges, nécessite des volumes 10 fois plus importants (4-5 mL), entraînant une perte de sensibilité lors de l'analyse de l'échantillon.

Dans la perspective d'un protocole unique de double dérivation, l'utilisation du méthanol comme solvant de reprise de la première dérivation au PFBHA est toutefois proscrite, les fonctions -OH réagissant avec le BSTFA.

Afin de contourner cette difficulté, deux démarches ont été envisagées.

- La première consiste à réaliser la dérivation par le BSTFA, directement après celle au PFBHA sans passer par l'étape préalable d'évaporation à sec et de changement de solvant. Pour cela, il faut d'abord s'assurer de la faisabilité et de l'efficacité de la dérivation des fonctions -OH/-COOH dans le solvant d'extraction (ie : DCM/ACN) puis retravailler sur sa reproductibilité. Cette première démarche n'a pu être approfondie, faute de temps.
- La seconde démarche est d'effectuer l'extraction-dérivation au PFBHA en milieu aqueux suivie d'une extraction liquide-liquide des oximes ainsi formées. Elle est inspirée des travaux menés notamment par Le Lacheur et al (1993), Spaulding et al (1999) et Wardencki et al (2001) rapportant la dérivation des composés carbonylés au PFBHA en milieu aqueux suivie d'une extraction liquide-

liquide. L'utilisation de l'eau comme solvant d'extraction élimine la matrice complexe insoluble (alcane, aromatiques aliphatiques etc..) potentiellement responsable des problèmes de dépôt rencontrés précédemment et l'extraction liquide-liquide joue le rôle d'une étape de purification de l'échantillon. Par contre, cette méthode ne donnera accès qu'aux composés hydrosolubles.

II.4.4 Extraction-dérivatisation des fonctions carbonyles en milieu aqueux : première approche

La première étape de cette étude a consisté à tenter de définir le meilleur solvant d'extraction des oximes formées en milieu aqueux permettant une dérivatisation ultérieure de l'extrait par le BSTFA. Dans les études menées par Le Lacheur et al (1993) et Wardencki et al (2001), le solvant d'extraction utilisé est le n-hexane. Etant donné que la dérivatisation par le BSTFA a été optimisée dans un mélange de solvant DCM/n-hexane (1:1), l'étude s'est limitée à la comparaison des extractions eau/n-hexane et eau/(DCM/n-hexane) (1 :1). Il ne s'agit ici que d'une étude préliminaire.

II.4.4.1 Démarche expérimentale

Deux solutions standards du groupe 2 ont été préparées. La première, appelée OXIME, contient 1,2 mL de la solution de composés modèles du groupe 2 et 1,2 mL de PFBHA (19 mM) et la seconde, appelée REF, est constituée de 800 μ L de la solution de composés modèles du groupe 2, de 800 μ L de PFBHA et de 40 μ L de dodécane. Ces deux solutions sont laissées 24 h à température ambiante.

La solution OXIME est alors ajoutée à un volume connu d'eau (eau désionisée – résistivité : 18,2 $M\Omega.cm^{-1}$) puis extraite. Trois tests d'extraction liquide/liquide ont été réalisés:

- 30 mL de n-hexane ;
- 30 mL de DCM/n-hexane (1 :1) ;
- 60 mL de DCM/n-hexane (1 :1).

Après extraction, concentration et ajout de l'étalon interne (dodécane), les solutions sont analysées par CPG/MS et les résultats comparés à ceux obtenus pour la solution REF qui est analysée directement.

Le mode opératoire détaillé est le suivant :

- dans un ballon de 250mL ajout de 400 μ L de la solution OXIME à 150 mL d'eau ultra-pure ;
- extraction liquide/liquide adaptée de la méthodologie EPA –méthode 556- (Munch et al, 1998) :
 - o dans une ampoule à décanter ajout de 30 ou 60 mL de solvant d'extraction au mélange eau + oximes ;
 - o agitation pendant 3 minutes puis séparation des 2 phases pendant 10 minutes ;
 - o élimination de l'eau et prélèvement de la phase supérieure (phase organique) à l'aide d'une pipette de 10 mL ;
 - o deuxième extraction de l'eau avec 10 mL de solvant d'extraction et agitation pendant 30 secondes puis décantation pendant 10 minutes ;
 - o prélèvement de la phase organique avec une pipette de 10 mL ;
- concentration des phases organiques recueillies à l'évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'une fraction de 5 mL ;
- évaporation à sec sous flux d'azote ;
- reprise dans 400 μ L de solvant d'extraction ;
- ajout de 10 μ L de dodécane à 2,5 mg.mL⁻¹ ;
- analyse en CPG/MS (volume d'injection de 1 μ L).

II.4.4.2 Résultats

	30mL		DCM/hexane	
	DCM/n-hexane	n-hexane	30mL	60mL
Benzaldéhyde	2,4 %	1,2%	2,4%	3,6%
Nopinone	4,2%	2,3%	4,2%	5,2%
Acétophénone	2,8%	1,4%	2,8%	4,0%
Benzoquinone	5,2%	2,9%	5,2%	4,7%
Phthaldialdéhyde	2,8%	1,9%	2,8%	3,9%
Isophthaldialdéhyde	3,5%	2,6%	3,5%	4,6%

Tableau IV-7 : Rendements de l'extraction liquide-liquide : influence du solvant d'extraction et du volume d'extraction

Les différents rendements sont calculés en prenant comme référence la solution REF.

La première constatation, au regard de ces valeurs, est que les rendements d'extraction sont excessivement faibles (<5,2%). Il ne s'agit toutefois que d'une étude préliminaire et d'autres solvants d'extraction plus polaire comme le méthyl t-butyl ether (MTBE) peuvent être utilisés (Le Lacheur et al, 1993 ; Spaulding et al, 1999). Une acidification de la solution préalablement à l'extraction liquide-liquide est envisageable pour améliorer les rendements d'extraction.

On note, néanmoins, de meilleurs rendements quand les extractions sont effectuées avec le mélange DCM/n-hexane témoignant de l'influence de la polarité du solvant d'extraction sur l'efficacité. Il semble également que le volume de solvant d'extraction ait une influence mais les faibles réponses chromatographiques observées lors de cette étude associées à l'absence de données sur la reproductibilité empêchent toute conclusion.

II.5 Etude qualitative d'un échantillon réel

Malgré les faibles rendements de l'extraction liquide-liquide, une tentative d'application sur un échantillon réel d'un protocole de double dérivation basée sur une première étape de dérivation-extraction au PFBHA en milieu aqueux a été effectuée. L'échantillon a été collecté par filtration totale à l'aide d'un système HiVol pendant 5h. Le prélèvement s'est déroulé le 05/03/2002, sur le campus de l'Université de Savoie. Le protocole de traitement et d'analyse de l'échantillon utilisé est le suivant :

- **1^{ère} étape : Extraction aux ultrasons** (sonde : $f = 20\text{kHz}$, $P = 15\text{W}$; $t = 15\text{ min}$) dans 150 mL d'eau ultra pure sur filtres découpés en morceaux d'environ 1 cm^2 et **dérivatisation simultanée** des groupements carbonyles par ajout de 400 μL de PFBHA (30 mg.L^{-1}) ;
- **2^{nde} étape : Extraction liquide-liquide** par 30 mL de DCM/n-hexane (1 :1) selon le protocole décrit au paragraphe II.4.4.1. ;
- **3^{ème} étape : Dérivatisation des groupements carboxyles et hydroxyles** par ajout de 40 μL de BSTFA à l'extrait précédemment obtenu. Le mélange est chauffé à 60°C pendant 120 min sous légère agitation magnétique ;
- **4^{ème} étape : Reconcentration** de l'échantillon dans un premier temps à l'évaporateur rotatif jusqu'à l'obtention d'une fraction de 5 mL. L'extrait obtenu est ensuite filtré sur filtre de type ANOTOP 10 puis évaporé à sec sous flux d'azote. L'extrait sec est repris dans 200 μL du mélange DCM/n-hexane (1 :1) auquel sont ajoutés 5 μL de dodécane ($2,5\text{ mg.L}^{-1}$) ;
- **6^{ème} étape : Analyse** à l'aide du couplage CPG/SM (colonne : HP 5 MS ; fragmentation par EI -70eV) (conditions : voir annexe IV)

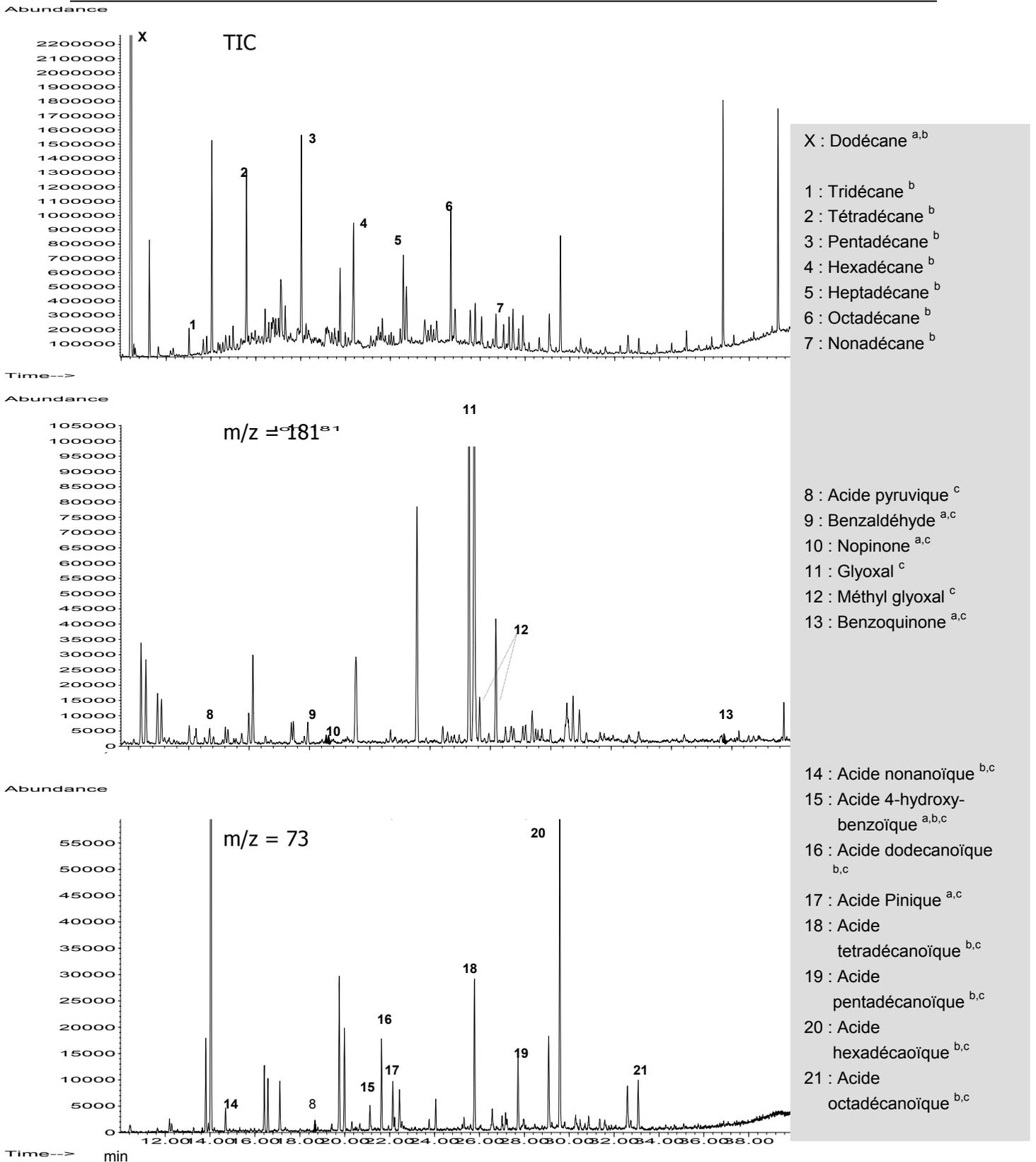


Figure IV-5 : Chromatogrammes obtenus pour un échantillon réel selon le protocole décrit au paragraphe II.5. pour le courant ionique total (TIC), et les fragments ioniques $m/z = 181$ et $m/z = 73$

a : détermination avec standards ; *b* : détermination à l'aide de la spectrothèque NIST 98 (coeff de ressemblance > 90 %) ; *c* : détermination à partir du spectre de masse

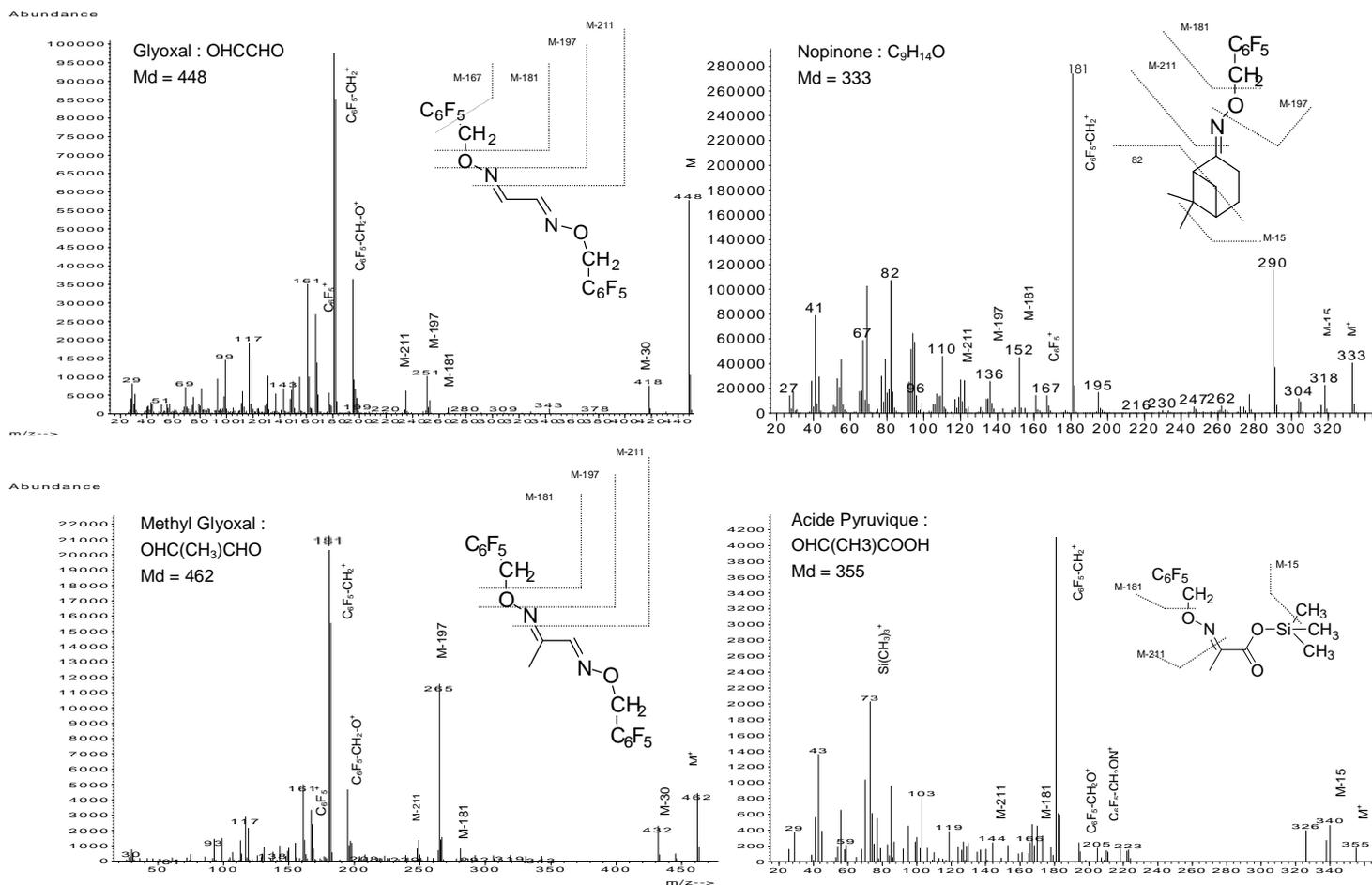


Figure IV-6 : Spectres de masses en mode impact électronique (EI : 70 eV) du glyoxal, méthylglyoxal, de la nopinone et de l'acide pyruvique

L'objectif principal de cette étude sur échantillon réel était de mener le protocole, aussi perfectible soit-il, de bout en bout sur une matrice complexe afin de s'assurer de sa faisabilité. Ainsi, aucun problème supplémentaire n'est apparu. Elle permet également de donner un aperçu de l'information susceptible d'être apportée par l'utilisation d'un protocole préalable de double dérivation. Cette approche demeure cependant qualitative.

Les figures IV.5 présentent les chromatogrammes obtenus pour l'échantillon test en courant ionique total (TIC), et en extrayant les fragments ioniques m/z=181 et m/z = 73.

Le chromatogramme du courant ionique total met en évidence la présence d'alcane (C₁₃-C₁₉), malgré leur faible solubilité dans l'eau. L'information qu'il contient est classique et très peu de composés dérivés y sont observés car noyés dans la matrice organique. L'extraction des fragments ioniques m/z=181 et m/z = 73 permet de cibler les composés dérivés et de s'affranchir de cette matrice complexe. Les deux chromatogrammes obtenus (figure IV.5) présentent une bonne résolution et les différents composés sont bien séparés. Toutefois, peu de composés ont pu être identifiés avec un bon niveau de confiance.

L'identification a été réalisée à l'aide de 3 méthodes. La première a consisté à comparer les temps de rétention des composés présents dans les trois solutions de standards à

ceux des composés présents dans l'échantillon. Une fois la concordance des temps de rétention établie, les spectres de masses ont été étudiés pour s'assurer de l'identification, à l'image du spectre de la nopinone (figure IV.6). Ainsi, ont pu être identifiés sur l'échantillon réel, la nopinone, le benzaldéhyde, la benzoquinone, l'acide 4-hydroxy-benzoïque et l'acide pinique. Leurs pics caractéristiques sont cependant de faible intensité, résultant des faibles rendements de l'extraction liquide-liquide. La seconde méthode d'identification a été d'utiliser la banque de spectre (NIST98). Cette dernière contient, en effet, un nombre important de composés de type « triméthylsilyle ester » ou « triméthylsilyle éther ». De cette façon, ont pu être déterminés les différents acides linéaires (C₉-C₁₈) avec un coefficient de ressemblance supérieur à 90 %. Egalement, l'identification de l'acide 4-hydroxy-benzoïque a été confirmée par la base de données. Enfin, certains composés comme le glyoxal, le méthylglyoxal, et l'acide pyruvique, composés mis en évidence comme produits de dégradation de certains BTEX (Yu et al, 1997 ; Chien et al, 1998 ; Cocker III et al, 2001) ou de l'isoprène (Yu et al, 1995 ; Chien et al, 1998), n'ont été identifiés que par l'analyse de leur spectre de masses (figure IV.6). Pour le glyoxal et le méthylglyoxal, l'ion fragment moléculaire (M⁺) est clairement identifiable, respectivement m/z = 448 et 462. Les fragments m/z = M-30, M-167, M-181, M-197 et M-211 correspondent respectivement aux pertes des groupements NO, C₆F₅, C₆F₅CH₂, C₆F₅CH₂O et C₆F₅CH₂ON (Yu et al, 1995). Chacun des deux composés est représenté par deux pics chromatographiques, en raison des isomères formés lors de la dérivatisation par le PFBHA. Pour l'acide pyruvique, moins d'ions caractéristiques ont pu être mis en évidence. On note cependant la présence du fragment moléculaire (m/z = 355) et des fragments M-15 (perte d'un méthyle du groupement triméthylsilyle (Yu et al, 1999 a)), M-181 et M-211. Egalement, la présence des fragments Si(CH₃)₃⁺ (m/z = 73) et C₆F₅CH₂⁺ (m/z = 181) rend compte l'efficacité de la double dérivatisation.

II.6 Conclusions et perspectives

L'analyse des composés oxygénés multifonctionnels de l'aérosol atmosphérique reste malaisée malgré les nettes avancées réalisées au cours de ces dernières années. Si les procédés de dérivatisations des différentes fonctions oxygénées sont impératifs pour une analyse quantitative fiable, leurs mises en place demeurent délicates.

Des travaux entrepris sur la base du protocole unique de double dérivatisation développé par Yu et al (1998), plusieurs enseignements peuvent être dégagés.

Tout d'abord, les dérivatisations des fonctions -OH et -COOH par le BSTFA et des fonctions -C=O par le PFBHA constituent des procédés de traitement de l'échantillon remarquables. Ils permettent, en effet, une très bonne séparation chromatographique des composés avec une excellente résolution. De plus, la fragmentation des dérivés obtenus

exhibe des ions caractéristiques ($m/z = 181$ et 73) de fortes intensités offrant une importante sélectivité et donc la possibilité de s'affranchir de la matrice organique. Enfin, aucune difficulté majeure n'est apparue sur l'étude menée avec les composés modèles et dans les conditions optimisées la dérivatisation au BSTFA présente un excellent niveau de fiabilité.

Les principales complications sont engendrées par la complexité de la fraction organique de l'aérosol. Il est, en effet, très délicat de trouver, pour des composés aux caractéristiques physico-chimiques différentes, un compromis correct entre le couple efficacité d'extraction / limitation des pertes et les contraintes de solvants imposées par les dérivatisations. Les deux techniques d'extraction plus particulièrement étudiées, Soxhlet et ultrasons, présentent chacune des inconvénients. Avec l'extraction-dérivatisation par Soxhlet, les pertes sont relativement importantes pour les composés les plus volatils et des problèmes de contaminations sont, de plus, à attendre. Les pertes sont, par contre, beaucoup plus limitées pour l'extraction-dérivatisation par sonde ultrasonore dans un mélange DCM/ACN, mais la présence de dépôts lors de la reconcentration de l'échantillon empêche la deuxième dérivatisation par le BSTFA. Enfin, l'alternative constituée par l'utilisation de l'eau comme solvant d'extraction par les ultrasons apparaît comme limitée par des rendements d'extraction liquide-liquide extrêmement faibles, même si ce protocole demeure encore très perfectible. Mais surtout, cette dernière méthode ne donne accès qu'aux composés dont l'hydrosolubilité est suffisante.

A l'heure actuelle, aucun choix n'est arrêté et deux options sont particulièrement étudiées. La première consiste à effectuer deux analyses différentes. Une première analyse des composés carbonylés selon un protocole basé sur une extraction par sonde ultrasonore dans le mélange DCM/ACN et une seconde analyse des composés présentant des groupements $-OH$ et/ou $-COOH$ qu'il s'agira de définir. Avec cette option, se pose cependant le problème des composés polyfonctionnels. La seconde option est de s'appuyer sur une extraction-dérivatisation par le PFBHA à la méthode Soxhlet dans un mélange DCM/ACN suivie d'une dérivatisation au BSTFA dans les conditions précédemment optimisées. Dans cette alternative, il sera nécessaire de quantifier précisément les pertes pour chaque composé et de s'assurer de leurs reproductibilités.

Enfin, l'identification des composés dérivés est délicate et spécialement quand l'ionisation est réalisée en impact électronique. La fragmentation y est, en effet, trop importante pour que l'information structurale sur le composé étudié soit aisément accessible. Des analyses complémentaires par ionisation chimique sont nécessaires pour la connaissance de la masse moléculaire du composé. Le réactif chimique d'ionisation le plus couramment utilisé est le méthane, mais, récemment, l'alcool pentafluorobenzyle (PFBOH) a démontré un grand intérêt pour l'identification de dérivés pentafluorobenzéniques (Chien et al, 1998 ; Spaulding et al, 1999 ; Frazey et al, 1999). Les spectres de masses obtenus par ionisation

chimique au PFBOH sont, en effet, constitués principalement des fragments $(M-1)^+$, M^+ , $(M+1)^+$, $(M+181)^+$ et $m/z=181$ donnant ainsi directement accès à la masse moléculaire du composé. Il conviendra, également, d'étendre la gamme des solutions de standards afin de mieux tenir compte de la réalité des réactions d'oxydation et de quantifier les espèces les plus abondantes. Des composés, comme les indicateurs de feux et particulièrement le lévoglucosan, pourront également être inclus dans le but d'affiner leur quantification.

III Développement d'un système de prélèvement à haut débit de type dénudeur : étude théorique

III.1 Présentation générale et objectifs

La condition première d'une analyse fiable de la fraction organique est de collecter un échantillon représentatif de l'atmosphère étudiée. Pour les composés constitutifs des AOS, et plus généralement les composés semi volatils cette représentativité est cependant délicate à assurer. Les systèmes couramment employés pour collecter ces composés en équilibre entre les phases gazeuse et particulaire sont habituellement constitués d'un filtre recueillant les particules et d'un système d'adsorption de la phase gazeuse (filtre imprégné, ou cartouche contenant un adsorbant solide -XAD, PUF, charbon actif.-) placé en aval du filtre. Ils engendrent cependant de très importants biais dans l'estimation des contributions relatives des deux phases, en raison des artefacts physiques présentés au Chapitre II (§ I.3) intervenant au cours de la collecte (surestimation de la phase particulaire suite à la condensation d'espèces gazeuses sur le filtre à particules, ou sous estimation liée à la revolatilisation d'une partie de l'aérosol collecté sur ce même filtre...).

Des systèmes alternatifs, limitant ou permettant une correction *a posteriori* des biais, existent. Ils sont basés principalement sur deux principes.

Le premier est d'effectuer le prélèvement à l'aide d'un dispositif divisant le flux d'air. Chaque flux ainsi dérivé est ensuite échantillonné sur différents systèmes de collecte (filtration simple sur filtre de quartz, filtration à l'aide de deux filtres en série -téflon en amont et quartz en aval-..) permettant de quantifier les différents biais et donc d'effectuer une correction. Les détails de fonctionnement de ce type de préleveurs sont décrits par Jacobson et al (2000), Turpin et al (1994, 2000), McDow et Hutzinger (1990).

Le second principe est de collecter la phase gazeuse au moyen de tubes dénudeurs avant l'échantillonnage de la phase particulaire (figure IV.7). La technologie dénudeur exploite le fait que les gaz diffusent plusieurs ordres de grandeur plus rapidement que les particules (Turpin et al, 2000). Moyennant un revêtement approprié des parois du tube, ils seront dans un écoulement laminaire retenus par adsorption lors de la traversée du tube tandis que les aérosols pourront être recueillis sur un filtre placé en aval. Enfin, un adsorbant positionné

derrière le filtre captera les gaz revolatilisés du support de filtration, en relation avec les changements des équilibres gaz-particules se produisant au cours du processus d'échantillonnage (figure IV.7). Il semble qu'actuellement, ce dispositif soit le plus satisfaisant (Lewis et Gordon, 1996 ; Turpin et al, 2000).

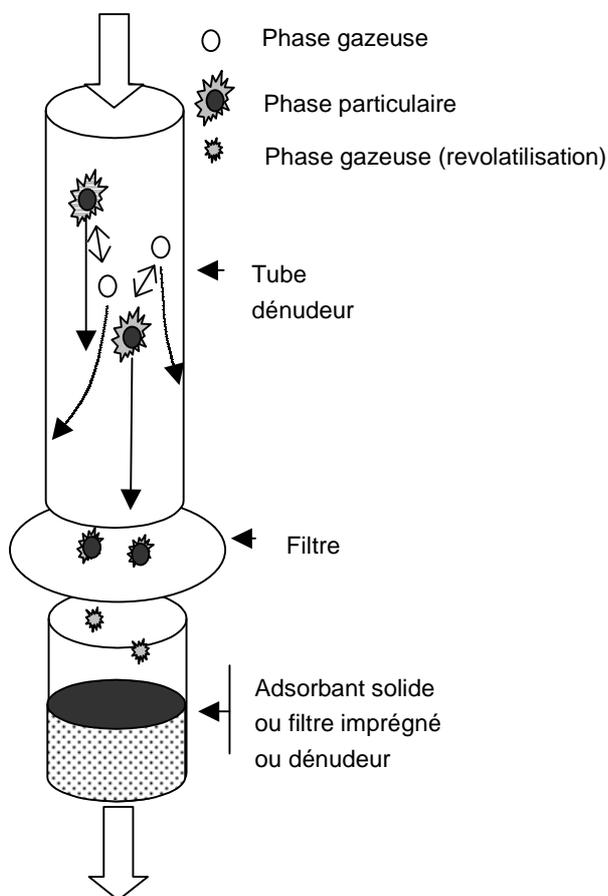


Figure IV-7 : Représentation schématique du fonctionnement d'un dispositif de prélèvement par dénudeur

Cependant, l'inconvénient de ce système de prélèvement vient du fait que les conditions de laminarité nécessaires à la collecte sélective des gaz au sein des tubes dénudeurs imposent, avec les dispositifs classiques, l'utilisation de débits de pompage réduits, guère compatibles avec les importants volumes d'air qu'il est nécessaire d'échantillonner pour la détection de nombreuses espèces organiques.

L'étude entreprise a donc pour but de concevoir un système de tubes dénudeurs permettant de travailler à haut débit (10 à 25 m³/h). Ce système, adaptable aux dispositifs à grands débits couramment utilisés au laboratoire, permettra d'échantillonner séparément les phases gazeuses et particulaires de la matière organique semi-volatile avec des temps de pompage raisonnables (8 à 12 heures).

III.2 Détermination des caractéristiques théoriques du dispositif

La première approche de l'étude consiste à déterminer les caractéristiques théoriques du dispositif à concevoir. En effet, le système de prélèvement des gaz ne sera efficace que :

- si l'écoulement du flux gazeux est laminaire, afin que les composés particulaires le traversent sans s'impacter sur les parois,
- et si les composés gazeux sont retenus par diffusion et adsorption sur les parois.

Nous devons donc étudier les paramètres qui contrôlent la laminarité de l'écoulement et l'efficacité de collecte des gaz sous forts débits, afin de définir la géométrie du tube dénudeur.

Cette approche théorique a été effectuée d'après les calculs présentés dans la thèse de Silvente (1993), sur la base des travaux de Gormley et Kennedy (1949).

L'étude portera sur une structure de type nid d'abeilles qui sera assimilée, pour les calculs, à n tubes creux mis en parallèle.

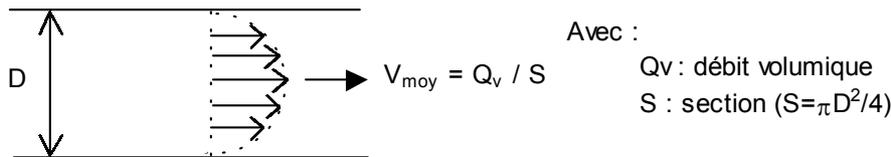
III.2.1 Conditions de laminarité de l'écoulement dans un tube creux

En dynamique des fluides, un écoulement est dit laminaire si le nombre de Reynolds

(Re) est inférieur à 2000, avec $Re = \frac{\rho V_{moy} D}{\eta}$,

où ρ : masse volumique du fluide ($\rho = 352,9/T \text{ kg.m}^{-3}$);
 η : viscosité dynamique du fluide ($\eta = 3,58.10^{-7} T^{0,69} \text{ Pa.s}$);
 D : diamètre du tube (m).

(soit encore $Re = \frac{V_{moy} D}{\gamma}$, avec $\gamma = \eta/\rho$ la viscosité cinématique du fluide).



Le nombre de Reynolds s'écrit alors :

$$Re = \frac{352,9 T^{-1} D V_{moy}}{3,58.10^{-7} T^{0,69}} = \frac{352,9}{3,58.10^{-7}} T^{-1,69} \frac{4 Q_v}{\pi D} = 1,2551.10^9 \frac{Q_v}{D} T^{-1,69}$$

avec Q_v en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
 D en m
 T en K

Soit $Re = 85049,64 \cdot \frac{Q_v}{D}$ à 293 K pour un tube de diamètre D (m).

III.2.2 Efficacité de collecte

L'efficacité de collecte se définit comme la capacité du dénudeur à piéger les composés gazeux à échantillonner et s'écrit :

$$E (\text{en } \%) = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100 = \left(1 - \frac{C_i}{C_0} \right) \times 100$$

avec : C_0 : concentration de l'espèce diffusante à l'entrée du tube
 C_i : concentration à sa sortie

L'équation de continuité (2) appliquée à la diffusion d'un gaz dans un tube cylindrique, en écoulement laminaire, s'écrit :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \frac{1}{D_{diff}} \frac{\partial(uC)}{\partial z} = 0 \quad (2)$$

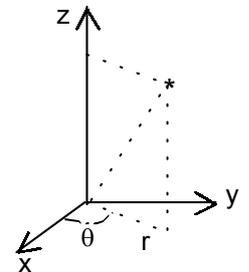
avec : D_{diff} : coefficient de diffusion du gaz ;

C : concentration au point de coordonnées cylindriques (r, θ, z) ;

Q_v : le débit volumique ;

R : le rayon du tube ;

$$\text{et } u = \frac{2 Q_v}{\pi R^4} (R^2 - r^2)$$



Gormley et Kennedy (1949) ont résolu l'équation de continuité (2) dans le cas d'un tube vide, de longueur l , en émettant les hypothèses suivantes :

- le flux de gaz est laminaire ;
- les chocs entre les molécules de gaz et la paroi du tube sont inélastiques : toute molécule atteignant la paroi du tube est adsorbée par l'enduit du tube ($C_{gaz} = 0$ pour $r = R$) ;
- $C = C_0$ pour $z = 0$

La solution de l'équation aux dérivés partielles (2) est appelée équation de Gormley et Kennedy et s'écrit :

$$\frac{C_i}{C_0} = 0,8191 \exp(-7,314 x^*) + 0,0975 \exp(-44,61 x^*) + 0,0925 \exp(-113,93 x^*) \quad (3)$$

où $x^* = \frac{\pi l D_{diff}}{2 Q_v}$ avec l : longueur du tube

L'efficacité de collecte d'un tube dénudeur dépend donc à la fois du débit du flux gazeux (Q_v), de la longueur du tube (l) et du coefficient de diffusion du gaz (D_{diff}). Notons qu'elle ne dépend pas de façon explicite du diamètre du tube.

Calcul des coefficients de diffusion :

Les coefficients de diffusion ont été calculés avec la relation de **Fuller, Schettler et Giddings** (Perry et Green, 1984) : pour un mélange binaire de gaz A et B le coefficient de diffusion mutuelle D_{AB} peut s'écrire:

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} \cdot T^{1.75} \cdot \left[\frac{M_A + M_B}{M_A \cdot M_B} \right]^{1/2}}{P \cdot \left[(\Sigma v)_A^{1/3} + (\Sigma v)_B^{1/3} \right]^2}$$

Avec : T (K), P (atm), M (g.mol⁻¹), D_{AB} (cm².s⁻¹)
 v : incréments de diffusion atomique :
 [C : 16,5 ; O : 5,48 ; H : 1,98 ; N : 5,69 ; Cl : 19,5 ;
 S : 17,0 ; Cycle aromatique : -20,2 ; Hétérocycle : -
 20,2 ; pour l'air : $v_{air} = 20,1$]

Conditions d'application et limitations de ce modèle : - P < 10 atm

- pas de distinction entre isomères

<i>Ci</i>	<i>D Ci-air</i> (cm ² .s ⁻¹)
phénol	0,085
2-ethyl phénol	0,071
4-ethyl phénol	0,071
o-crésol	0,078
m-crésol	0,078
résorcinol	0,082
hydroquinone	0,082
Acide benzoïque	0,076
acide pinique	0,059
acide 4-hydroxy benzoïque	0,074
Benzoquinone	0,083
Acétophénone	0,072
Benzaldéhyde	0,079
Nopinone	0,062
phthaldialdéhyde	0,071
Isophthaldialdéhyde	0,071
acide cis Pinonique	0,057
Moyenne	0,075
<i>Valeur max</i>	<i>0,085</i>
<i>Valeur min</i>	<i>0,057</i>

Tableau IV-8 : Coefficients de diffusion dans l'air des composés modèles calculés selon la relation de Fuller, Schettler et Giddings (T = 293 K ; P = 1 atm)

Le modèle de calcul de Fuller, Schettler et Giddings a été appliqué aux composés modèles utilisés pour l'optimisation de la méthode analytique afin de déterminer leur coefficient de diffusion dans l'air (tableau IV.8.).

La valeur moyenne des coefficients de diffusion obtenue à l'aide de ce modèle est :

$$D_{\text{moy}} = 0,075 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

et la gamme des coefficients de diffusion est comprise entre 0,057 et 0,085 cm².s⁻¹.

Ces valeurs n'ont pu être validées par des mesures expérimentales rapportées dans la littérature. Cependant, Silvente (1993) rapporte des valeurs expérimentales du coefficient de diffusion de HNO₃ dans l'air de 0.118 et 0.121 cm².s⁻¹. Le modèle de Fuller, Schettler et Giddings appliqué à HNO₃ donne un coefficient de diffusion de 0,125 cm².s⁻¹ en bon accord avec les valeurs expérimentales.

III.2.3 Etude préliminaire sur un dispositif élémentaire : tube creux

Sur la base des formules théoriques précédemment obtenues, nous allons dans un premier temps étudier l'évolution des paramètres efficacité de collecte et nombre de Reynolds en fonction du débit dans un système élémentaire : un tube creux.

III.2.3.1 Dépendance du nombre de Reynolds en fonction du débit de l'écoulement et du diamètre du tube

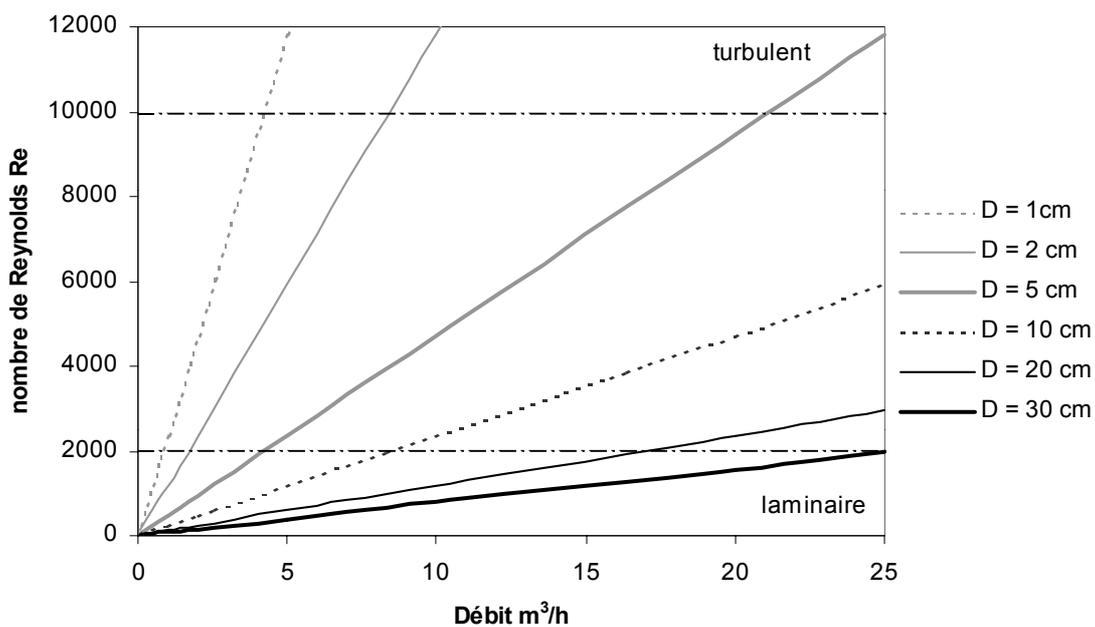


Figure IV-8 : Evolution du nombre de Reynolds en fonction du débit au sein d'un tube creux pour différents diamètres (à $T = 293\text{ K}$)

La figure IV.8 présente l'évolution du nombre de Reynolds en fonction du débit au sein d'un tube creux pour différents diamètres. En considérant que la condition de laminarité n'est vérifiée que pour les valeurs du nombre de Reynolds inférieures à 2000, il apparaît que l'écoulement ne sera laminaire à des débits importants ($>10\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) que pour des tubes dont le diamètre est supérieur à 20 cm, peu pratiques d'utilisation.

III.2.3.2 Efficacité de collecte en fonction du débit d'écoulement et de la longueur du tube

Sur la base de l'équation de Gormley et Kennedy (3) le calcul de l'efficacité de collecte a été effectué en fonction du débit pour différentes longueurs de tube, sur la base du coefficient de diffusion moyen ($D_{\text{moy}} = 0.075\text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ –voir ci-contre-). Les résultats sont présentés dans le tableau IV.9.

Q_v (m ³ /h)	L=1 cm	L=5 cm	L=10 cm	L=20 cm	L=30 cm	L=50 cm
0,1	7%	25%	38%	56%	68%	83%
0,5	1%	7%	13%	22%	28%	38%
1	0%	3%	7%	13%	18%	25%
2	0%	1%	3%	7%	10%	15%
5	0%	0%	1%	2%	4%	7%
10	0%	0%	0%	1%	2%	3%
20	0%	0%	0%	0%	0%	1%
25	0%	0%	0%	0%	0%	1%

Tableau IV-9 : : efficacité de collecte (E) calculée pour différentes longueurs de tube en fonction du débit du flux gazeux, sur la base d'un coefficient de diffusion moyen $D_{moy}=0,075$ cm²/s

L'efficacité théorique de collecte de la phase gazeuse des composés ciblés est, dans le cas d'un système élémentaire, extrêmement faible et ce, même à des débits faibles pour des tubes longs d'un demi mètre.

III.2.3.3 Conséquence sur la définition du système de prélèvements à haut débit

Nous voyons ainsi qu'il n'est pas possible, avec un dispositif simple, d'assurer à la fois un écoulement laminaire et une bonne efficacité de collecte des espèces gazeuses à débit élevé. Dès lors, la solution pour répondre à l'objectif recherché va consister à diviser le flux gazeux dans plusieurs canaux, afin de diminuer le débit individuel de chaque canal (ce qui permettra d'assurer un nombre de Reynolds plus faible et une efficacité de collecte plus importante) tout en conservant un débit total élevé à travers le dispositif.

Deux options ont ainsi été étudiées. La première est un dispositif constitué de plusieurs tubes concentriques, formant une structure pluriannulaire. Et la seconde consiste à diviser le flux gazeux dans n tubes mis en parallèle.

L'efficacité théorique d'un système pluriannulaire peut être calculée par extrapolation de l'équation de Winiwarter (1989) qui a résolu l'équation de continuité (2) dans le cas d'une géométrie annulaire. Ce type de géométrie constitue l'alternative la plus intéressante de part la plus grande surface de contact offerte à la collection des gaz. De tels systèmes ont déjà été mis en oeuvre par diverses équipes, afin de pouvoir travailler à des débits de prélèvement plus élevés et ainsi échantillonner une quantité plus importante de matière en un temps raisonnable. Ainsi, Coutant et al. (1989) ont développé et caractérisé un dénudeur en inox composé de 12 cylindres concentriques, fonctionnant à 3,33 L/s (12 m³/h) et destiné à piéger les HAP sur un dépôt à base de graisse silicone. Cependant, l'étude de dimensionnement pour un dénudeur de ce type fonctionnant à 25 m³.h⁻¹ avec une efficacité de collecte théorique de l'ordre de 90% a abouti à un système comportant 11 tubes concentriques, longs de 50 cm et dont le poids estimé était de près de 2 kg.

Les contraintes imposées par la construction d'un tel système et par son utilisation nous ont fait opter pour la structure en nid d'abeilles.

Notons également l'existence d'un système de dénudeur à plaques parallèles conçu par l'équipe du Brigham Young University, le BYU Organic Sampling System (BOSS) (Eatough et al, 1993) dont la version améliorée BIG-BOSS permet de travailler à des débits jusqu'à $180 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($11 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) (Eatough, 1999). Kavouras et al (1999) rapportent également l'utilisation de dénudeur à plaques parallèles fonctionnant à haut débit ($60\text{-}75 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) Cependant, dans ce dispositif, la phase gazeuse est retenue sur des filtres imprégnés de charbon actif rendant l'analyse ultérieure de cette phase délicate.

III.2.4 Dimensionnement d'un dénudeur en nid d'abeilles

L'architecture en nid d'abeilles est également rapportée dans la littérature, mais pas dans le but de travailler à grands débits. Ce type de structure a surtout été étudié pour gagner en compacité sur les lignes de prélèvement classiques (Koutrakis et al, 1993 ; Sioutas et al, 1996). Dans cette étude, un dénudeur en nid d'abeilles composé de 212 tubes hexagonaux soudés entre eux et longs de 3,8 cm et fonctionnant à un débit de $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ avait la même efficacité de collecte qu'un dénudeur annulaire long de 21 cm.

L'intérêt de cette configuration est, dans le cadre de notre étude, de diviser le débit global du système d'échantillonnage par autant de fois qu'il y a de tubes assemblés pour échantillonner individuellement dans chaque tube à un débit qui peut ainsi être très faible.

La première approche a été d'imaginer un système constitué de 234 tubes creux (de diamètre interne 2 mm, et paroi de 1 mm) disposés en nid d'abeille, dans un tube de 7,5 cm de diamètre. Sur cette base, et dans l'hypothèse d'une division du flux gazeux homogène entre les tubes, l'efficacité théorique de piégeage des gaz était de 98 % pour un débit global de $10 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et une longueur de tube de 50 cm. Comme pour le système annulaire, précédemment imaginé, cette première approche « nid d'abeilles » présentait, au-delà des contraintes techniques de réalisation, une utilisation délicate sur le terrain (fragilité, encombrement, et poids env. 7 kg). Les principaux inconvénients d'un tel dispositif naissent de la perte considérable de surface associée à l'importance des parois de verre et des volumes morts entre les tubes.

Une alternative très intéressante consiste en un matériau commercial, utilisé notamment dans l'aéronautique, à la structure en nid d'abeilles constitué de « tubes » hexagonaux en aluminium dont la plus petite largeur est de 5 mm (figure IV.9). Les principaux avantages de ce matériau sont sa compacité ($4,18 \text{ hexagones}/\text{cm}^2$ et l'absence de volume mort) et sa légèreté (env. $8 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-3}$). Il présente également une bonne tenue mécanique.

Ainsi, sur des filtres de dimension 8x10 inches ($20,32\times 25,4 \text{ cm}$) habituellement utilisés au laboratoire et en considérant une perte de 2 cm sur chaque dimension, nécessaire au mécanisme de fixation du dénudeur sur le porte filtre, la surface d'impaction disponible est de 428 cm^2 correspondant à 1790 tubes hexagonaux.

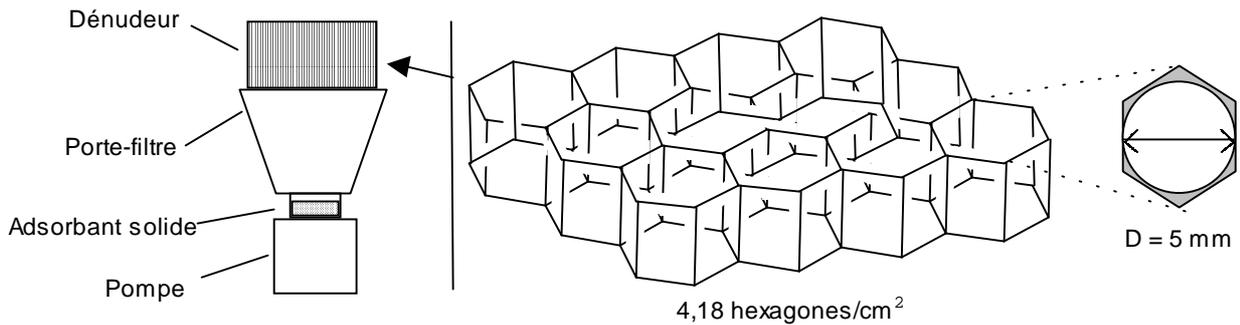


Figure IV-9 : Dispositif de prélèvement envisagé et caractéristiques du matériau à la structure nid d'abeilles

Le tableau IV.10 présente l'efficacité théorique de collecte de la phase gazeuse en fonction du débit et pour différentes longueurs de tube, dans l'hypothèse d'un débit équivalent dans chaque tube et égal au débit global divisé par le nombre de tubes et en considérant un coefficient de diffusion moyen de $0,075 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Chaque tube hexagonal est assimilé, pour les calculs, à des tubes cylindriques de diamètre 5 mm.

Qv ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	Re	L=1 cm	L=5 cm	L=10 cm	L=20 cm	L=30 cm	L=50 cm
0,1	0,3	100%	100%	100%	100%	100%	100%
0,5	1,3	100%	100%	100%	100%	100%	100%
1	2,6	100%	100%	100%	100%	100%	100%
2	5,3	95%	100%	100%	100%	100%	100%
5	13,2	73%	100%	100%	100%	100%	100%
10	26,4	53%	95%	100%	100%	100%	100%
20	52,8	36%	80%	95%	100%	100%	100%
25	66,0	32%	73%	91%	99%	100%	100%

Tableau IV-10 : Efficacité de collecte théorique pour un système dénudeur constitué de 1790 tubes hexagonaux en nid d'abeilles pour différentes longueurs de tubes, et pour un coefficient de diffusion moyen de $0,075 \text{ cm}^2/\text{s}$; et nombre de Reynolds dans chaque tube en les assimilant à des tubes cylindriques de diamètre 5 mm.

Il apparaît donc clairement qu'il est possible d'obtenir des conditions de prélèvement satisfaisantes à haut volume ($25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$), dès lors que le nombre de tubes est suffisant. Dans la configuration étudiée, l'efficacité de collecte théorique de la phase gazeuse est supérieure à 99% à un débit global de $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour une longueur de tube supérieure à 20 cm tout en assurant un flux laminaire au sein des tubes. De plus, sur la gamme des coefficients de diffusion envisagée, cette efficacité de collecte varie peu. Elle est, pour le coefficient de diffusion minimum ($D = 0,057 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), de 97 % et 99 % respectivement pour 20 et 30 cm de tube. Cependant, l'hypothèse d'une répartition homogène du flux gazeux dans chaque tube semble, dans la configuration envisagée, la plus délicate à assurer. En effet, nous pouvons supposer que les tubes situés à l'aplomb de la turbine assument un débit plus élevé que les tubes périphériques. Même dans l'hypothèse improbable où le débit global ne serait

exclusivement pris en charge que par les tubes centraux et en considérant un carré de 10 cm de côté (soit 418 tubes), l'efficacité de collecte ($D = 0,075 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) demeure de 83 % pour une longueur de 30 cm.

Ainsi, une longueur comprise entre 30 et 40 cm permettrait de prendre une certaine marge par rapport aux différentes hypothèses émises pour le calcul.

III.3 Perspectives

L'étude de dimensionnement théorique a permis de mettre au point un système dénudeur en nid d'abeilles large de 18,3 cm, long de 23,4 cm et d'une hauteur comprise entre 30 et 40 cm pouvant fonctionner à un débit global de $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La masse de ce dispositif est alors comprise entre 100 et 140 g.

Cependant, il ne s'agit ici que d'une étude de faisabilité théorique, et un travail important de caractérisation et de mise au point dans les conditions de fonctionnement et d'utilisation réelles est encore à fournir.

Le point crucial consistera à déterminer l'efficacité réelle de piégeage des gaz par le dispositif. S'il apparaît difficile de caractériser cette efficacité pour tous les composés constitutifs de l'aérosol organique, un certain nombre de composés modèles devra être étudié attentivement afin d'ajuster et de valider les paramètres de fonctionnement du système dénudeur.

Il faudra donc, dans un premier temps, définir l'enduit à déposer sur les tubes dénudeurs. A l'heure actuelle, notre choix se porte sur la résine Amberlite XAD, même si d'autres adsorbants peuvent être envisagés. Cette résine est, en effet, couramment utilisée et présente une importante efficacité de collecte pour un large spectre de composés (Gundel et al, 1995). Elle est, en outre, employée pour piéger les composés oxygénés (Yu et al, 1999a-b ; Jang et Kamens, 1999), les HAP (Gundel et al, 1995 ; Temime et al, 2002) et les dérivés nitrés des HAP (Fan et al, 1995). Enfin, les premiers tests de revêtement des tubes en aluminium, selon le protocole proposé par Gundel et al (1995) se sont montrés concluants.

Dans la pratique, la détermination de l'efficacité de piégeage réelle nécessite la connaissance de la concentration de l'espèce étudiée en entrée du dispositif de collecte. Or, la génération de tels gaz à une concentration précise est délicate. Récemment, le LCE (Laboratoire Chimie et Environnement –Université de Provence-) a mis au point un banc de dilution permettant de générer un gaz de concentration connue. Il a été caractérisé et optimisé uniquement pour les HAP (Temime et al, 2002), mais peut relativement aisément être adapté à certains composés oxygénés polyfonctionnels. Dans le cadre d'une collaboration entre nos deux laboratoires, il sera, sans doute, nécessaire de construire un dispositif à plus petite échelle permettant de travailler avec un débit global beaucoup plus faible mais conservant les caractéristiques principales (débit dans chaque tube et longueur) du système haut débit. Ainsi,

pourront être déterminés l'efficacité de collecte et les volumes de perçage du dispositif envisagé sur certains composés clefs.

Cependant une caractérisation correcte exige un protocole analytique reproductible avec des pertes minimales. Or, cette condition nécessaire n'est, à l'heure actuelle, pas remplie pour les composés oxygénés. Il semble donc plus raisonnable de travailler, dans un premier temps, sur les HAP. Cette pré-étude permettra, de plus, d'établir des comparaisons entre notre dispositif, le système dénudeur bas débit du LCE optimisé pour les HAP (Temime et al, 2002), et le dispositif haut débit de l'INERIS (collection de la phase particulaire sur filtre suivie d'un piégeage de la phase gazeuse sur adsorbant solide). Une telle campagne d'intercalibration est prévue au cours de la campagne POVA hiver 2003. Elle permettra, de plus, une première approche de l'utilisation du système complet dans des conditions de campagnes de terrain.

Un travail important de mise au point reste donc à effectuer, mais il est indispensable pour échantillonnage représentatif de l'atmosphère étudiée.

Conclusion générale

CONCLUSION

La Matière Organique Particulaire est constituée de plusieurs centaines de composés aux caractéristiques physico-chimiques très variées. Cette hétérogénéité associée à des niveaux de concentrations individuelles très faibles, rend la collecte et l'analyse de l'aérosol organique très ardues.

Dans le cadre de cette étude, menée dans les vallées de Chamonix et de Maurienne, et à l'aide des techniques analytiques employées, près d'une centaine de composés appartenant à la fraction organique de l'aérosol ont pu être identifiés et quantifiés, représentant globalement entre 10 et 74 % de la masse de OC non corrigé. Ces valeurs sont, néanmoins, à considérer avec un certain nombre de précautions. Tout d'abord, elles sont relatives à l'OC non corrigé, donc surévaluées d'un facteur compris entre 1,4 et 2,4¹. Ensuite, si la méthode analytique employée apparaît comme reproductible, une grande incertitude demeure quant à la représentativité des concentrations ainsi déterminées vis-à-vis de l'atmosphère échantillonnée. Ces incertitudes sont principalement la conséquence des artefacts engendrés par le prélèvement lui-même, particulièrement sensible pour la matière organique, et par les pertes et les problèmes rencontrés sur certains blancs filtres² intervenant au cours du processus d'extraction. Enfin, la spéciation quantitative ainsi réalisée n'offre qu'une image encore partielle de la composition réelle de la fraction organique de l'aérosol, les composés tels que les acides carboxyliques, les alcools et la plupart des composés carbonylés n'étant, en effet, pas détectés par la méthode employée. Afin de limiter au maximum ces biais et d'accéder à ces composés clefs de l'aérosol organique secondaire, un important travail de développement analytique a été entrepris au cours de ces trois dernières années.

Malgré ces réserves, la bonne reproductibilité des méthodes adoptées pour l'analyse des échantillons collectés au cours des campagnes intensives P.O.V.A. permet d'interpréter les évolutions journalières et hebdomadaires ainsi que les différences entre sites, vallées et saisons avec un bon niveau de confiance. De plus, même si les valeurs sur les concentrations de certains composés sont incertaines, les résultats sont très cohérents entre eux et avec ceux obtenus sur les différentes espèces chimiques mesurées par les autres équipes participantes. Ils offrent une image relativement détaillée de la fraction organique de l'aérosol. Des

¹ Facteur correctif permettant la prise en compte des atomes autres que les atomes de carbone dans la masse d'OC (voir chapitre III, Partie II, § II.2.1)

² Extraction de la fraction apolaire des échantillons de MOP (voir chapitre II, § III)

composés, rarement étudiés dans l'atmosphère, comme les indicateurs de combustion du bois tels que le guaiacol, la vanillin, le syringol ou le conyferyl aldéhyde issus de la pyrolyse de la lignine ou comme la nopinone, composé purement secondaire produit de dégradation du β -pinène par le radical OH^{*} ou l'ozone ont, en effet, pu être quantifiés. Enfin, les résultats obtenus sur les HAP peuvent être directement comparés à ceux rapportés dans la littérature.

Dans le contexte du programme P.O.V.A., nos principaux objectifs ont été de caractériser le plus complètement possible l'aérosol et, en particulier, sa fraction carbonée afin d'en identifier les principales sources dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne en été et en hiver. Cette caractérisation des sources constitue, en effet, une information clef pour l'élaboration ultérieure de stratégies efficaces de réduction des risques en rapport avec la qualité de l'air.

Les particules échantillonnées au cours des deux campagnes intensives présentent des caractéristiques très différenciées selon les saisons. L'aérosol collecté, en été, se caractérise par une composante naturelle importante, même si les concentrations en HAP et en EC, notamment, témoignent d'un apport anthropique conséquent et représentatif d'une atmosphère polluée. En hiver, l'aérosol est essentiellement anthropique et l'apport naturel est minime. Cette caractéristique est particulièrement vraie dans la vallée de Chamonix où la contribution de l'EC aux PM₁₀ peut atteindre plus de 20 % et où d'étroites corrélations entre HAP et PM₁₀ ont pu être mises en évidence. De telles corrélations, relativement exceptionnelles, témoignent du caractère essentiellement anthropique de l'aérosol. Dans la vallée de la Maurienne cette caractéristique est, en comparaison avec la vallée de Chamonix, relativement moins marquée, mais l'aérosol demeure représentatif d'atmosphères fortement polluées. Les conditions météorologiques influencent de façon fondamentale les concentrations des polluants observés durant les campagnes de prélèvements. L'hiver, de fortes concentrations en espèces primaires sont observées dans le cas d'épisodes anticycloniques, très probablement liées à la formation de couches d'inversion. Dans ces conditions, des niveaux de concentrations en HAP exceptionnellement élevés, rarement atteints même dans les grands centres urbains, peuvent être mesurés, particulièrement dans la vallée de Chamonix, posant des problèmes d'un point de vue santé publique. Dans de telles circonstances météorologiques, régulièrement rencontrées en montagne, les sources internes aux vallées semblent, pour l'essentiel, responsables des concentrations observées. Si l'on considère, de plus, que ces mesures ont été réalisées alors que le tunnel du Mont Blanc était fermé, le rétablissement du transit de fret et de voyageurs dans ce couloir alpin laisse présager une détérioration encore plus importante de la qualité de l'air. Dans la vallée de la Maurienne, cette problématique semble moins sensible et les concentrations des HAP, bien que caractéristiques de grands centres urbains, demeurent inférieures aux normes pressenties. Ce

phénomène est probablement à relier aux différences morphologiques de ces vallées. La taille de la vallée de la Maurienne et la présence de vallées transversales, en permettant sans doute une ventilation plus efficace, entraînent une meilleure dilution des polluants.

L'étude des sources de l'aérosol a été réalisée en s'appuyant sur des composés indicateurs de sources et sur les signatures chimiques de certaines classes de composés non sources-spécifiques comme les HAP ou les n-alcane. Elle a permis de mettre en évidence une influence importante du trafic véhiculaire sur les caractéristiques de l'aérosol et sur la composition de sa fraction organique dans les deux vallées, particulièrement durant l'été. Pendant cette saison, les sources véhiculaires constituent, en effet, l'origine principale du carbone organique. Le trafic spécifique des poids lourds dans la vallée de la Maurienne y est, également, clairement identifiable en terme de signature chimique des HAP mais ne se traduit pas par des niveaux de concentrations plus importants. En hiver, l'influence des sources véhiculaires demeure importante dans les deux vallées mais l'apport en HAP liés au chauffage domestique est conséquent, particulièrement dans la vallée de Chamonix. Il semble, en effet, que, dans les conditions hivernales, l'une des principales sources de pollution par les particules soit dans cette vallée liée aux émissions des combustions de bois à usage domestique.

L'influence des processus de formation secondaire sur la composition de la fraction organique est plus délicat à appréhender. Néanmoins, au regard de la fraction de l'OC résolue comprise entre 34 et 74% l'hiver et entre 10 et 16% l'été, il semble que les composés secondaires participent significativement aux concentrations d'OC, l'été. De plus, l'étude de la nopinone laisse présager un taux de formation d'aérosols organiques secondaires plus important dans la vallée de Chamonix que dans celle de la Maurienne. Les méthodes analytiques, basées sur une dérivation préalable à l'analyse des fonctions oxygénées et en cours de mise au point, permettront de se faire une idée plus précise de l'importance de ces processus lors des prochaines campagnes de prélèvements.

Il convient, néanmoins, de rappeler le caractère ponctuel des campagnes réalisées. De véritables conclusions sur l'influence du trafic routier, des mécanismes dispersifs et des processus d'oxydation ne pourront être tirées qu'au terme du programme P.O.V.A.

En dix ans, depuis le sommet de la terre de Rio, de très nettes avancées analytiques ont été réalisées permettant d'obtenir une image plus fine de la composition de l'aérosol organique et de mieux comprendre ses sources et son évolution physico-chimique. Cependant, la fermeture de l'aérosol organique, c'est-à-dire la détermination exhaustive de sa composition, constitue une perspective encore relativement lointaine. S'il demeure

envisageable à court terme, ce bouclage nécessiterait, dans l'état actuel des connaissances, un grand nombre d'analyses différentes sur un même échantillon qui ne pourraient pas être effectuées de manière routinière. Or, la connaissance précise de cette composition et de son évolution spatio-temporelle revêt une importance capitale pour évaluer quantitativement les impacts de l'aérosol organique, qu'ils soient à l'échelle locale (impact sanitaire direct, et indirect – bilan de la pollution photo-oxydante-) ou qu'ils soient à l'échelle globale (impact climatique).

Enfin, à l'heure où s'est achevé dans une quasi-indifférence le second sommet de la terre, tenu à Johannesburg, où certains pays, grand consommateur d'énergies fossiles, se retirent de protocole visant à limiter les émissions de polluants, où il est encore de bon ton de déguster des haricots verts en provenance du Sénégal au cœur de l'hiver occidental, et où la pression démographique planétaire s'accroît, particulièrement dans les pays pauvres, le concept de développement durable, défini comme « *le développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité des futures générations de répondre à leurs propres besoins* », est plus que jamais à l'ordre du jour. Pour que ce concept ne demeure pas comme l'association de deux mots antagonistes ou pour qu'il ne soit pas réservé qu'à certaines régions du globe, le rapport de l'humanité à la planète devra connaître de profonds bouleversements, et ce dans un délai relativement court .

Bibliographie

- Abas, M.R., and B.R.T. Simoneit.** 1996. Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia: Initial Study. *Atmospheric Environment* 30, 15: pp. 2779-2793.
- Abas, M.R., B.R.T Simoneit, V. Elias, J.A. Cabral, and J.N. Cardoso.** 1995. Composition of higher molecular weight organic matter in smoke aerosol from biomass combustion in Amazonia. *Chemosphere* 30, 5: pp. 995-1015.
- Abbey, D.E., N. Nishino, W.F. McDonnel, R.J. Burchette, S.F. Knutsen, W.L. Beeson and J.X. Jang.** 1999. Long-term inhalable particles and other air pollutants related to mortality in nonsmokers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 159, pp. 373-382.
- Aceves, M., and J.O. Grimalt.** 1993. Seasonally dependent size distributions of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban aerosols from densely populated areas. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 2896-2908.
- Andreae, M.O., and P.J. Crutzen.** 1997. Atmospheric aerosols biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* 276: pp. 1052-1058.
- Anquetin, S., C. Guilbaud and J.P. Chollet.** 1998. The formation and the destruction of inversion layers within a deep valley. *Journal of applied Meteorology* 37, 12 : pp. 1547-1560.
- Anquetin, S., C. Guilbaud and J.P. Chollet.** 1999. Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive pollutant in a complex mountainous area. *Atmospheric Environment* 33 : pp. 3953-3959.
- Aschmann, S.M., A. Reissell, R. Atkinson, and J. Arey.** 1998. Products of the gas phase reactions of OH radical with α - and β -pinene in the presence of NO. *Journal of Geophysical Research* 103, D19: pp. 25553-25561.
- Barton, S.C., D. Johnsonn, B.S. Das, and R.B. Caton.** 1980. PAH losses during High-Volume Sampling. *International technical conference of toxic air contaminants*, Niagara falls.
- Bennet, R.L., and L. Stockburger.** 1994. Sampling Carbonaceous Aerosols A Review of Methods and Previous Measurements." *EPA project Summary EPA/600/SR-94/192* .
- Berico, M., A. Luciani and M. Formignani.** 1997. Atmospheric aerosol in a urban area-measurements of TST and PM10 standards and pulmonary deposition assessments. *Atmospheric Environment* 31, 21 : pp. 3659-3665.
- Besombes, J.L., A. Maître, O. Patissier, N. Marchand, N. Chevron, M. Stoklov, and P. Masclet.** 2001. Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator. *Atmospheric Environment* 35, 35 : pp. 6093-6104.
- Berndt, T., O. Böge, and H. Herrmann.** 1999. On the formation of benzene oxide/oxepin in the gas-phase reaction of OH radicals with benzene. *Chemical Physics Letters* 314: pp. 435-442.
- Brémond, D.V., H. Cachier, and P. Buad-Menard.** 1989. Particulate carbon in the Paris region atmosphere. *Environmental Technology Letters* 10: pp. 339-396.
- Brorstrom, E., P. Grennfelt, A. Lindskog and A. Sjödin.** 1982. Transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons during sampling in ambient air by exposure to different oxidized nitrogen compounds and ozone. *Inst Vatten Luftvaardsforsk*, B IV B 682.
- Calogirou, A., B.R. Larsen, and D. Kotzias.** 1999b. Gas-phase terpene oxidation products a review. *Atmospheric Environment* 33: pp. 1423-1439.
- Calogirou, A., N.R. Jensen, C.J. Nielsen, D. Kotzias, and J. Hjorth.** 1999a. Gas-phase reactions of nopinone, 3-isopropenyl-6-oxoheptanal, and 5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-ol with OH, NO₃, and Ozone. *Environmental Science and Technology* 33: pp. 453-460.
- Cancilla, D.A., and Que Hee, S.S.** 1992. O-(2,3,4,5,6-Pentafluorophenyl)methylhydroxylamine hydrochloride: a versatile reagent for the determination of carbonyl-containing compounds. *Journal of chromatography A* 627: pp. 1-16.

- Caricchia, A.M., S. Chiavarini, and M. Pezza.** 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban atmospheric particulate matter in the city of Naples (Italy). *Atmospheric Environment* 33: pp. 3731-3738.
- Cass, G.R., and G.J. McRae.** 1983. Source-receptor reconciliation of routine air monitoring data for trace metals: an emissions inventory assisted approach. *Environmental Science and Technology* 17: pp. 129-139.
- Cecinato, A., F. Marino, Di Filippo, P., L. Lepore, and M. Possanzini.** 1999. Distribution of n-alkanes, polynuclear aromatic hydrocarbons between the fine and coarse fractions of inhalable atmospheric particles. *Journal of chromatography A* 826: pp. 255-264.
- Chen, J., X. Quan, Y. Yan, F. Yang, and W.J.G.M. Peijnenberg.** 2001. Quantitative structure-property relationship studies on direct photolysis of selected polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric aerosol. *Chemosphere* 42: pp. 263-270.
- Chen, S.J., S.H. Liao, W.J. Jian, and C.C. Lin.** 1997. Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air. *Environment International* 23, 4: pp. 475-488.
- Chenal, C. and C. Nicot.** 2001. Etude de la qualité de l'air sur la vallée de la Maurienne : réalisation du cadastre des émissions. Rapport de DESS de chimie de l'environnement et du développement durable. Université de Savoie.
- Chien, C.J., J. Charles, K.S. Sexton, and H.E. Jeffries.** 1998. Analysis of airborne carboxylic acids and phenols as their pentafluoro benzyl derivatives Gas-chromatography/Ion trap mass spectrometry with a novel chemical ionisation reagent, PFBOH. *Environmental Science and Technology* 32: pp. 299-309.
- Chow, J.C., J.G. Watson, L.C. Pritchett, W.R. Pierson, C.A. Frazier and R.G. Purcell.** 1993. The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description and applications in US air quality studies. *Atmospheric Environment* 27A, 8: pp. 1185-1201.
- Chow, J.C., J.G. Watson, Z. Lu, D.H. Lowenthal, C.A. Frazier, P.A. Solomon, R.H. Thuillier and K. Magliano.** 1996. Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX. *Atmospheric Environment* 30 : 2079-2112.
- Christensen, C.S., H. Skov, T. Nielsen, and C. Lohse.** 2000. Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark. *Atmospheric Environment* 34: pp. 287-296.
- Christoffersen, T. S., J. Hjorth, O. Horie, N.R. Jensen, D. Kotzias, L.L. Molander, P. Neeb, L. Ruppert, R. Winterhalter, A. Virkkula, K. Wirtz and B.R. Larsen.** 1998. cis-Pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene. *Atmospheric Environment* 32, 10 : pp. 1657-1661.
- Ciccioli, P., A. Cecinato, E. Brancaleoni, Montagnoli, M., and I. Allegrini.** 1994. Chemical composition of particulate organic matter (POM) collected at Terra Nova Bay in Antarctica. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 55: pp. 47-59.
- Clain, M.P.** 1995. Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique. Thèse de doctorat, Université de Savoie. 1995.
- Clifford, G., G. Rea, L.P. Thuener, and J. Wenger.** 2002. Atmospheric impact of xylene oxidation products. *IGAC conference Atmospheric chemistry within the earth system from regional pollution to global climate change*, Crete, Greece, 18-25 September.
- Cocker III, D.R., B.T. Mader, M. Kalberer, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 2001. The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol: II. m-xylene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation systems. *Atmospheric Environment* 35: pp. 6073-6095.
- Colomb, A., V. Jacob, J.L. Debionne, G. Aymoz, and J.L. Jaffrezo.** 2002. VOC's evolution during a Saharan dust episode in an alpine valley in august 2000. *Fresenius Environmental Bulletin* 11, 8 : pp. 441-453.

- Combet, E., J. Jarosz, M. Martin-Bouyer, L. Paturel, and A. Saber.** 1993. Mesure par spectrofluorimétrie Shpo'skii des émissions unitaires en HAP de 30 véhicules légers à essence et diesels selon huit cycles représentatifs. *The Science of the Total Environment* 134 : pp. 147-160.
- Coutant, R.W., P.J. Callahan, M.R. Kuhlman, and Lewis R.G.** 1989. Design and performance of a high-volume compound annular denuder. *Atmospheric Environment* 23, 10: pp. 2205-2211.
- Cruz, C.N. and S.N. Pandis.** 1997. A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei. *Atmospheric Environment* 31, 15 : pp. 2205-2214.
- Dachs, J., J.M. Bayona, S.W. Fowler, J.C. Miquel, and J. Albaiges.** 1996. Vertical fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorides in the western Alboran Sea (South-western Mediterranean). *Marine Chemistry* 52: pp. 75-86.
- Daisey, J.M., R.J. McCaffrey, and Gallagher R.A.** 1981. Polycyclic aromatic hydrocarbons and total extractable particulate matter in the Arctic aerosol. *Atmospheric Environment* 15: pp. 1353-1363.
- De Almeida Azevedo, D., L.S. Moreira, and De Siqueira, D.S.** 1999. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil. *Atmospheric Environment* 33: pp. 4987-5001.
- De Almeida Azevedo, D., Moreira dos Santos, C.Y., and De Aquino Neto, F.R.** 2002. Identification and seasonal variation of atmospheric organic pollutants in Campos dos Goytacazes, Brazil. *Atmospheric Environment* 36: pp. 2383-23-95.
- Didyk, B.M., B.R.T. Simoneit, L.A. Pezoa, M.L. Riveros, and A.A. Flores.** 2000. Urban aerosol particles of Santiago, Chile: organic content and molecular characterisation. *Atmospheric Environment* 34: pp. 1167-1179.
- Dimashky, M., H.L. Lee, R.M. Harrison, and S. Harrad.** 2001. Temporal trends, temperature dependence, and relative reactivity of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 2264-2267.
- Dockery, D.W., A. Pope, X. Xu, J.D. Spengler, J.H. Ware, M.E. Fay, B.G. Ferris and F.E. Speizer.** 1993. An association between air pollution and mortality in six US cities. *New England Journal of Medicine* 329: pp. 1753-1759.
- Dörr, G., M. Hippelein, H. Kaupp, and O. Hutzinger.** 1996. Baseline contamination assessment for a new resource recovery facility in Germany: Part VI: Levels and profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in ambient air. *Chemosphere* 33: pp. 1569-1578.
- Dos Santos C.Y.M., D. De Almeida-Azevedo, and F.R. de Aquino Neto.** 2002. Selected organic compounds from biomass burning found in the atmospheric particulate matter over sugarcane plantation areas. *Atmospheric Environment* 36: pp. 3009-3019.
- Duane, M., B. Poma, D. Rembges, C. Astorga, and B. R. Larsen.** 2002. Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy. *Atmospheric Environment* 36, 24: pp. 3867-3879.
- Duran, A., De Lucas, A., M. Carmona, and R. Ballesteros.** 2001. Simulation of atmospheric PAH emissions from diesel engines. *Chemosphere* 44: pp. 921-924.
- Eatough, D.J.** 1999. BOSS, the Brigham Young University Organic Sampling System: Determination of Particulate Carbonaceous Material Using Diffusion Denuder Sampling Technology. In *Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds*. vol. 2, pp. 233-285. Douglas A. Lane, Gordon and Breach Science Publishers.
- Eatough, D.J., A. Wadsworth, D.A. Eatough, J.W. Crawford, L.D. Hansen and E.A. Lewis.** 1993. A multiple-system, multi-channel diffusion denuder sampler for the determination of fine-particulate organic material in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 27A, 8: pp. 1213-1219.

- Eatough, D.J., N. Aghdaie, M. Cottam, T. Gammon, L.D. Hansen, E.A. Lewis and R.J. Farber.** 1990. Loss of semi-volatile organic compounds from particles during sampling on filters. In *Transaction of Visibility and Fine Particles. Air and Waste Management Association*. pp. 146-156. Pittsburg: Mathai C.V.
- EEA.** 2001. Road freight transport and the environment in mountainous areas : case studies in the Alpine region and the Pyrenees. Technical Report n°68. Copenhagen.
- Ehrenfreund, P., and B.H. Foing.** 1995. Search for fullerenes and PAHs in the diffuse interstellar medium. *Planetary and Space Science* 43 : pp. 1183-1187.
- Elias, V.O., B.R.T. Simoneit, A.S. Pereira, J.A. Cabral, and J.N. Cardoso.** 1999. Detection of high molecular weight organic tracers in vegetation smoke samples by high temperature gas chromatography-mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 33, pp. 2369-2376.
- Estienne, P.** 1991. Les régions françaises. Tome 2. 2^{ème} édition. Masson. Paris
- Fan, Z., D. Chen, P. Birla, and R.M. Kamens.** 1995. Modelling, nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon formation and decay in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 29, 10: pp. 1171-1181.
- Fernandez, P., J. Grimalt, and R. Vilanova.** 2002. Atmospheric gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in high mountain regions of Europe. *Environmental Science and Technology* 36, 6: pp. 1162-1168.
- Fine, P.M., G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 1999. Characterization of fine particle emissions from burning church candles. *Environmental Science and Technology* 33: pp. 2352-2362.
- Fine, P.M., G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 2001. Chemical characterization of fine particle emissions from fireplace combustion of woods grown in the northeastern United States. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 2665-2675.
- Fine, P.M., G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 2002. Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the Southern United States. *Environmental Science and Technology* 36: pp. 1442-1451.
- Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts J.N.J.** *Atmospheric Chemistry*. New York: John Wiley, 1986.
- Finlayson-Pitts, B.J., and Pitts Jr, J.N.** 1997. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science* 276 : pp. 1045-1052.
- Forstner, H.J.L., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 1997. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: Molecular composition. *Environmental Science and Technology* 31: pp. 1345-1358.
- Fraser, M.P., and K. Lakshmanan.** 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long range transport of biomass combustion aerosols. *Environmental Science and Technology* 34: pp. 4560-4564.
- Fraser, M.P., G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 1998. Gas-phase and particulate-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in Los Angeles. *Environmental Science and Technology* 32: pp. 2051-2060.
- Frazezy, P., X. Rao, R.S. Spaulding, B. Beld, and J. Charles.** 1999. The power of pentafluorobenzyl alcohol chemical ionization/ion trap mass spectrometry to identify pentafluorobenzyl derivatives of oxygenated polar organics. *International Journal of Mass Spectrometry* 190/191: pp. 343-357.
- Freeman, D.J., and C.R. Catell.** 1990. Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 24: pp. 1581-1585.
- Fujibe, F., K. Saito, D.S. Wratt and S.G. Bradley.** 1999. A numerical study on the diurnal variation of low level wind in the lee of a two-dimensional Mountain. *Journal of the Meteorological Society of Japan* 77, 4: pp. 827-843.

- Gaspard, S.** 2002. Développement de méthodes d'analyses des composés organiques oxygénés de l'aérosol atmosphérique. Rapport de DEA « Sciences et stratégies analytiques ». Université de Savoie et Claude Bernard (Lyon I).
- Gelencsér, A., T. Barcza, G. Kiss, A. Molnar, J. Hlavay and E. Meszaros.** 1998. Distribution of n-alkanes and PAHs in atmospheric aerosols. *Atmospheric Research* 46: pp. 223-231.
- Genzel, R., and D. Lutz.** 2000. ISO Spectroscopy of Luminous Infrared Galaxies. *Advances in Space Research* 25, 11: pp. 2243-2249.
- Gogou, A., N. Stratigakis, M. Kanakidou, and E.G. Stephanou.** 1996. Organic aerosols in Eastern Mediterranean components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories. *Organic Geochemistry* 25 : pp. 79-96.
- Gormley, P.G., and M. Kennedy.** 1949. Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proceedings of the Royal Irish Academy* 52A: pp. 163-169.
- Goss, K.U., and S.J Eisenreich.** 1997. Sorption of volatile organic compounds to particles from a combustion source at different temperatures and relative humidities. *Atmospheric Environment* 31, 17 : pp. 2827-2834.
- Gray, H.A., G.R. Cass, J.J. Huntzicker, E.K. Heyerdahl and J.A. Rau.** 1986. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particles concentrations in Los Angeles. *Environmental Science and Technology* 20: pp. 580-589.
- Griffin, R.J., D. Dabdub, Cocker III, D.R., and J.H. Seinfeld.** 1999a. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical Research Letters* 26: pp. 2721-2724.
- Griffin, R.J., D.R. Cocker III, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 1999b. Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Geophysical Research* 104: pp. 3555-3567.
- Grosjean, D.** 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Los Angeles air from samples collected on teflon, glass and quartz filters. *Atmospheric Environment* 17, 12 : pp. 2565-2573.
- Grosjean, D., and S.K. Friedlander.** 1975. Gas-particle distribution factors for organics and other pollutants in the Los Angeles atmosphere. *Journal of the Air Pollution Control Association* 25: pp. 1038-1044.
- Grosjean, D., E. Grosjean, and E.L. Williams.** 1994. Atmospheric chemistry of olefins: a product study of the ozone-alkene reaction with cyclohexane added to scavenge OH. *Environmental Science and Technology* 28, 1: pp. 186-196.
- Grosjean, E., P.G. Green, and D. Grosjean.** 1999. Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-dinitrophenyl) hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionisation mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 71, 9 : pp. 1851-1861.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman** 1995. A global model of natural volatile organic compound emissions. *Journal of Geophysical Research* 100 : pp. 8873-8892.
- Gundel, L.A., V.C. Lee, K.R.R. Mahanama, R.K. Stevens, and J.M. Daisey.** 1995. Direct determination of the phase distributions of semi-volatile polycyclic aromatic hydrocarbons using annular denuder. *Atmospheric Environment* 29, 14: pp. 1719-1733.
- Hakola, H., J. Arey, S. Aschmann, and R. Atkinson.** 1994. Product formation from gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18: pp. 75-102.

- Hallquist, M., I. Wängberg, E. Ljungström, I. Barnes, and K.H. Becker.** 1999. Aerosol and product yields from NO₃ radical-initiated oxidation of selected monoterpenes. *Environmental Science and Technology* 33: pp. 553-559.
- Halsall, C.J., L.A. Barrie, P. Fellin, D.C.G. Muir, B.N. Billeck, L. Lokhart, F.Y. Rovinsky, E.Y. Kononov and B. Pastukhov.** 1997. Spatial and temporal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Arctic atmosphere. *Environmental Science and Technology* 31, 12: pp. 3593-3599.
- Halsall, C.J., P.J. Coleman, B.J. Davis, V. Burnett, K.S. Waterhouse, P. Harding-Jones and K.C. Jones.** 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in UK urban air. *Environmental Science and Technology* 28: pp. 2380-2386.
- Harrison, R.M and M. Jones.** 1995. The chemical composition of airborne particles in the UK atmosphere. *The Science of the Total Environment* 168 : pp. 195-214.
- Harrison, R.M., D.J.T. Smith, and L. Luhana.** 1996. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, U.K. *Environmental Science and Technology* 30: pp. 825-832.
- Hatakeyama, S., K. Izumi, T. Fukuyama, H. Akimoto, and N. Washida.** 1991. Reaction of OH with α -pinene and β -pinene in air estimate of global CO production from atmospheric oxidation of terpenes. *Journal of Geophysical Research* 96: pp. 947-958.
- Heintzenberg, J.** 1989. Fine particles in the global troposphere - a review. *Tellus* 41B: pp. 149-160.
- Hering, S.V., A.H. Miguel, and R.L. Dod.** 1984. Tunnel measurements of the PAHs, carbon thermogram and elemental source signature for vehicular exhaust. *Science of the Total Environment* 36 : pp. 39-52.
- Hildemann, L.M., G.R. Markowski, and G.R. Cass.** 1991b. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environmental Science and Technology* 25: pp. 744-759.
- Hildemann, L.M., G.R. Markowski, M.C. Jones, and G.R. Cass.** 1991a. Submicrometer aerosol mass distribution of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks and meat cooking operations. *Aerosol Science and Technology* 14: pp. 138-152.
- Hoffmann, T., J.R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld.** 1997. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry* 26: pp. 189-222.
- Höller, R., S. Tohno, M. Kasahara, and R. Hitzengerger.** 2002. Long-term characterization of carbonaceous aerosol in Uji, Japan. *Atmospheric Environment* 36: pp. 1267-1275.
- Horvath, H., M. Kasahara, and P. Pesava.** 1996. The size distribution and composition of atmospheric aerosol at rural and nearby urban location. *Journal of Aerosol Science* 27: pp. 417-435.
- Hoyau, V.** 1997. Recherche de traceurs atmosphériques géochimiques en milieu polaire (Groenland Central). Thèse de doctorat, Université de Savoie.
- Hoyau, V., J.L. Jaffrezo, P.H. Garrigues, M.P. Clain, and P. Masclet.** 1996. Deposition of aerosols in polar regions - contamination of the ice sheet by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Polycyclic Aromatic Compounds* 8: pp. 35-44.
- Hurley, M.D., O. Sokolov, T.J. Wallington, H. Takekawa, M. Karasawa, B. Klotz, I. Barnes and K.H. Becker.** 2001. Organic aerosol formation during, atmospheric degradation of toluene. *Environmental Science and Technology* 35 : pp. 1358-1366.
- Hutzinger, J.J., R.L. Johnson, J.J. Shah, and R.A. Gary.** 1982. Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by the thermal-optical method. In *Particulate Carbon- Atmospheric Life Cycle*. pp. 77-88. New York: Wolff, G.T.; Klimisch, R.L.

- Jacobson, M.C., H.-C. Hansson, K.J. Noone, and Charlson R.J.** 2000. Organic atmospheric aerosols review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38, 2 : pp. 267-294.
- Jacobson, M.Z.** 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature* 409, 6861: pp. 695-697.
- Jaffrezo, J.L., M.P. Clain, and P. Masclet.** 1994. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of Greenland. Geochemical use of these atmospheric tracers. *Atmospheric Environment* 28: pp. 1139-1145.
- Jang, M., and R.M. Kamens.** 1998. A thermodynamic approach for modelling partitioning of semivolatil organic compounds on atmospheric particulate matter: Humidity effects. *Environmental Science and Technology* 32 : pp. 1237-1243.
- Jang, M., and R.M. Kamens.** 1999. Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of α -pinene with ozone. *Atmospheric Environment* 33: pp. 459-474.
- Jang, M., and R.M. Kamens.** 2001. Characterization of secondary aerosol from photooxidation of toluene in the presence of NO_x and 1-propene. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 3626-3639.
- Jang, M., N.M. Czochke, S. Lee, and R.M. Kamens.** 2002. Heterogeneous atmospheric aerosol production by catalysed particle-phase reactions. *Science* 298 (2002): pp. 814-817.
- Jang, M., R.M. Kamens, K.B. Leach, and M.R. Stommen.** 1997. A thermodynamic approach using group contribution methods to model the partitioning of semivolatile organic compounds on atmospheric particulate matter. *Environmental Science and Technology* 31: pp.2805-2811.
- Jenkin, M.E., and K.C. Clemitshaw.** 2000. Ozone and secondary photochemical pollutants Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer. *Atmospheric Environment* 34: pp. 2499-2527.
- Jenkin, M.E., D.E. Shallcross, and J.N. Harvey.** 2000. Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from ozonolysis of α - and β -pinene. *Atmospheric Environment* 34 : pp. 2837-2850.
- Jenkins, B.M., A.D. Jones, S.Q. Turn, and R.B. Williams.** 1996. Emission factors for polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass burning. *Environmental Science and Technology* 30: pp. 2462-2469.
- Kamens, R.M., and M. Jaoui.** 2001. Modeling aerosol formation from α -pinene + NO_x in the presence of natural sunlight using gas-phase kinetics and gas-particle partitioning theory. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 1394-1405.
- Kamens, R.M., D.A. Bell, A. Dietrich, J.M. Perry, R.G. Goodman and L.D. Claxton.** 1985. Mutagenic transformations of dilute wood smoke systems in the presence of ozone and nitrogen dioxide. *Environmental Science and Technology* 19: pp. 63-69.
- Kamens, R.M., J. Guo, Z. Guo, and S.R. McDow.** 1990. Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N_2O_5 on atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 24A, 5: pp. 1161-1173.
- Kamens, R.M., Z. Guo, J.N. Fulcher, and D.A. Bell.** 1988. Influence of humidity, sunlight and temperature on the daytime decay of polyaromatic hydrocarbons on atmospheric soot particles. *Environmental Science and Technology* 22: pp. 103-108.
- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou.** 1998. Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature* 395: pp. 683-686.
- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou.** 1999a. Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photooxydation products over forests. *Geophysical Research Letters* 26, 1: pp. 55-58.

- Kavouras, I.G., N. Mihalopoulos, and E.G. Stephanou.** 1999b. Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission in situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests. *Environmental Science and Technology* 33 : pp. 1028-1037.
- Kendall, M., R.S. Hamilton, J. Watt, and I.D. Williams.** 2001. Characterization of selected speciated organic compounds associated with particulate organic matter in London. *Atmospheric Environment* 35: pp. 2483-2495.
- Kerminen, V.L., T.E. Maekela, C.H. Ojanen, R.E. Hillamo, J.K. Vilhunen, L. Rantanen, N. Havers, A. Bohlen and D. Klockow.** 1997. Characterization of particulate phase in the exhaust from diesel car. *Environmental Science and Technology* 31: pp. 1883-1889.
- Khalili, N.R., P.A. Scheff, and T.M. Holsen.** 1995. PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment* 29: pp. 533-542.
- Kieber, R.J., and K. Mopper.** 1990. Determination of picomolar concentrations of carbonyl compounds in natural waters, including seawater, by liquid chromatography. *Environmental Science and Technology* 24, 10: pp. 1477-1481.
- Kiss, G., B. Varga, Z. Varga-Puchony, A. Gelencsér, Z. Krivacsy and J. Hlavay.** 1999. Sample preparation of atmospheric aerosol for the determination of carbonyl compounds. *Talanta* 48, 4: pp. 755-762.
- Kiss, G., Z. Varga-Puchony, G. Rohrbacher, and J. Hlavay.** 1998. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons on atmospheric aerosol particles of different sizes. *Atmospheric Research* 46: pp. 253-261.
- Koutrakis, P., C. Sioutas, S.T. Ferguson, J.M. Wolfson, J.D. Mulik and R.M. Burton.** 1993. Development and evaluation of a glass honeycomb denuder/filter pack system to collect atmospheric gases and particles. *Environmental Science and Technology* 27, 12: pp. 2497-2501
- Kuhlbusch, T.A.J., A.M. Hertlein, and L.W. Schütz.** 1998. Sources determination, monitoring, and transport of carbonaceous aerosols in Mainz, Germany. *Atmospheric Environment* 32, 6: pp. 1097-1110.
- Larsen, B. R., A. Tudos, J. Slanina, Van der Borg, K., and D. Kotzias.** 2001. Quantification of airborne fossil and biomass carbonylic carbon by combined radiocarbon and liquid chromatography mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 35 : pp. 5695-5707.
- Lavanchy, V.M.H., H.W. Gäggeler, S. Nyeki, and U. Baltensperger.** 1999. Elemental carbon (EC) and Black Carbon (BC) measurements with a thermal method and an aethalometer at high alpine research station Jungfrauoch. *Atmospheric Environment* 33: pp. 2759-2769.
- Le Lacheur, R.M., L.B. Sonnenberg, P.C. Singer, F.C. Russel, and M.J. Charles.** 1993. Identification of carbonyl compounds in environmental samples. *Environmental Science and Technology* 27, 13: pp. 2745-2753.
- Leoz-Garziandia, E.** 1998. Caractérisation chimique de la matière organique gazeuse et particulaire due aux moteurs diesel, à l'émission et dans l'air ambiant. Thèse de Doctorat, Université Paris VII.
- Lewis, R.G., and S.M. Gordon.** 1996. Sampling for Organic Chemicals in Air. In *Principles of Environmental Sampling*. American Chemical Society. pp. 402-470. Lawrence H. Keith.
- Li, C.K., and R.M. Kamens.** 1993. The use of polycyclic aromatic hydrocarbons as sources signatures in receptor modeling. *Atmospheric Environment* 27A, 4: pp. 523-532.
- Li, H., C.D. Banner, G.G. Mason, R.N. Westerholm, and J.J. Rafter.** 1996. Determination of polycyclic aromatic compounds and dioxin receptor ligands present in diesel exhaust particulate extracts. *Atmospheric Environment* 30: pp. 3537-3543.

- Lim, L.H., R.M. Harrison, and S. Harrad.** 1999. The contribution of traffic to atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 33 (1999): pp. 3538-3542.
- Lindskog, A, E Brorstrom, and Sjodin.** 1984. "Transformation of reactive PAH on particles by exposure to oxidized nitrogen compounds." *Physico-Chemical behaviour of atmospheric pollutants. Proceeding of the third European Symposium*, Varese, Italy, pp. 264-274.
- Liousse, C., J.E. Penner, C. Chuang, J.J. Walton, H. Eddleman and H. Cachier.** 1996. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols. *Journal of Geophysical Research* 101: pp. 19411-19432.
- Macdonald, R. W., L.A. Barrie, T.F. Bidleman, M.L. Diamond, D.J. Gregor, R.G. Semkin, W.M.J. Strachan, Y.F. Li, F. Wania and M. Alae.** 2000. Contaminants in the Canadian Arctic: 5 years of progress in understanding sources, occurrence and pathways. *The Science of The Total Environment* 254, 2-3: pp. 93-234.
- Mader, B.T., and J.F. Pankow.** 2000. Gas/Solid partitioning of semivolatile compounds (SOCs) to air filters. 1. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to teflon membrane filters. *Atmospheric Environment* 34 : pp. 4879-4887.
- Mader, B.T., and J.F. Pankow.** 2001. Gas/Solid partitioning of semivolatile compounds (SOCs) to air filters. 2. Partitioning of polychlorinated dibenzodioxins, polychlorinated dibenzofurans, and polycyclic aromatic hydrocarbons to quartz fiber filters. *Atmospheric Environment* 35 : pp. 1217-1223.
- Maenhaut, W., J. Cafmeyer, S. Dubstov , and X. Chi.** 2002. Detailed mass size distributions of elements and species, and aerosol chemical mass closure during fall 1999 at Gent, Belgium. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 189: pp. 238-242.
- March, J.** 1992. *Advanced Organic Chemistry*. 4ème Edition. p. 905. New York: John Willey and Son.
- Marcoux, N., L. Tessier and Y. Begin.** 1998. Répartition estivale du dioxyde d'azote et de l'ozone dans une vallée alpine, Chamonix, France. *Géographie Physique et Quaternaire* 52, 2 : pp. 255-263.
- Marr, L.C., T.W. Kirchstetter, R.A. Harley, A.H. Miguel, S.V. Hering and S.K. Hammond.** 1999. Characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in motor vehicles fuels and exhaust emissions. *Environmental Science and Technology* 33: pp. 3091-3099.
- Masclat, P., H. Cachier, C. Liousse, and H. Wortham.** 1995. Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons by savannah fires. *Journal of Atmospheric Chemistry* 22: pp. 41-54.
- Masclat, P., V. Hoyau, J.L. Jaffrezo, and H. Cachier.** 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons deposition on the ice sheet of Greenland. Part I: superficial snow. *Atmospheric Environment* 34: pp. 3195-3207.
- Mayol-Bracero, O.L., O. Rosario, C.E. Corrigan, R. Morales, I. Torres and V. Perez.** 2001. Chemical characterization of submicron organic aerosols in the tropical trade winds of caribbean using gas chromatography/mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 32: pp. 1735-1745.
- McDow, S.R., and J.J. Hutzinger.** 1990. Vapour adsorption artefact in the sampling of organic aerosol face velocity effect. *Atmospheric Environment* 24A: pp. 2563-2571.
- McDow, S.R., M. Vartiainen, Q. Sun, Y. Hong, Y. Yao and R.M. Kamens.** 1995. Combustion aerosol water content and its effect on polycyclic aromatic hydrocarbon reactivity. *Atmospheric Environment* 29, 7 : pp. 791-797.
- McMurry, P.H.** 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment* 34 : pp. 1959-1999.

- Meng, Z., D. Dabdub, and J.H. Seinfeld.** 1997. Chemical coupling between atmospheric ozone and particulate matter. *Science* 277: pp. 116-119.
- Menichini, E.** 1992. Urban air pollution by polycyclic aromatic hydrocarbons: levels and sources of variability. *The Science of the Total Environment* 116: pp. 109-135.
- Menichini, E., F. Monfredi, and F. Merli.** 1999. The temporal variability of the profile of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air: a study in a medium traffic area in Rome. *Atmospheric Environment* 33: pp. 3739-3750.
- Mi, H.-H., W.-J. Lee, S.-J. Chen, T.-C. Lin, T.-L. Wu and Hu J.-C.** 1998. Effect of gasoline additives on PAH emission. *Chemosphere* 36, 9 : pp. 2031-2041.
- Miguel, A.H.** 1984. Atmospheric reactivity of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons. *The Science of the Total Environment* 36: pp. 305-311.
- Miguel, A.H., and A.A.P. Pereira.** 1989. Benzo(k)fluoranthene, Benzo(ghi)perylene, and Indeno(1,2,3-c,d)pyrene : New tracers of automotive emissions in receptor modelling. *Aerosol Science and Technology* 10: pp. 292-295.
- Miguel, A.H., T.W. Kirchstetter, R.B. Harley, and R.A. Hering.** 1998. On-Road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environmental Science and Technology* 32: pp. 450-455.
- Müller, J.F.** 1992. Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition of atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research* 97 : pp. 3787-3804.
- Muller, J.F., D.W. Hawker, and W. Connell.** 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment of Brisbane, Australia. *Chemosphere* 37, 7: pp. 1369-1383.
- Munch, J.W., D.J. Munch, S.D. Winslow, S.C. Wendelken, and B.V. Pepich.** 1998. Determination of carbonyl compounds in drinking water by PFBHA derivatisation and capillary gas chromatography with electron capture detection. *US EPA method 556*.
- Nielsen, T.** 1984. Reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons towards nitrating species. *Environmental Science and Technology* 18: pp. 157-163.
- Nielsen, T.** 1988. The decay of benzo(a)pyrene and cyclopenteno(cd)pyrene in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 22: pp. 2249-2254.
- Nielsen, T.** 1996. Traffic contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in the center of a large city. *Atmospheric Environment* 30, 20 : pp. 3481-3490.
- Nikolaou, K., P. Masclet, and G. Mouvier.** 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear hydrocarbons in the atmosphere: a critical review. *The Science of the Total Environment* 32 : pp. 103-132.
- Nolte, C.G., J.J. Schauer, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 2001. Highly polar organic compounds in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 1912-1919.
- Novakov, T. and J.E. Penner.** 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud condensation nuclei concentrations. *Nature* 365 : pp. 823-826.
- Oda, J., S. Nomura, A. Yasuhara and T. Shibamoto.** 2001. Mobile sources of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a roadway tunnel. *Atmospheric Environment* 35 : pp. 4819-4827.
- Odum, J.R., T. Hoffmann, Bowman, F., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 1996. Gas/Particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science and Technology* 30: pp. 2580-2585.
- Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, H.J.L. Forstner, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 1997a. Aromatics, reformulated gasoline, and atmospheric organic aerosol formation. *Environmental Science and Technology* 31: pp. 1890-1897.

- Odum, J.R., T.P.W. Jungkamp, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 1997b. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. *Science* 276 : pp. 96-99.
- Offenberg, J.H., and J.E. Baker.** 2002. The influence of aerosol size and organic content on gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Atmospheric Environment* 36 : pp. 1205-1220.
- Oros, D.R., and B.R.T Simoneit.** 2001a. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers. *Applied Geochemistry* 16: pp. 1513-1544.
- Oros, D.R., and B.R.T Simoneit.** 2001b. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees. *Applied Geochemistry* 16: pp. 1545-1565.
- Oros, D.R., and B.R.T. Simoneit.** 2000. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter. *Fuel* 79: pp. 515-536.
- Pandis, S.N., S.E. Paulson, J.H. Seinfeld, and R.C. Flagan.** 1991. Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene. *Atmospheric Environment* 25 : pp. 997-1008.
- Pankow, J.F.** 1994. An absorption model of the Gas/Aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Environment* 28, 2 : pp. 189-193.
- Pankow, J.F., and T.F. Bidleman.** 1992. Interdependence of the slopes and intercepts from log-log correlations of measured gas-particle partitioning and vapor pressure. I. Theory and Analysis of available data. *Atmospheric Environment* 26A: pp. 1071-1080.
- Pankow, J.F., J.H. Seinfeld, W.E. Asher, and G.B. Erdakos.** 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol. 1. Application of theoretical principles to measurements obtained in the α -pinene/, β -pinene/, Sabinene/, Δ 3-carene/, and cyclohexene/Ozone systems. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 1164-1172.
- Park, S.S., Y.J. Kim, and C.H. Kang.** 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36: pp. 2917-2924.
- Paturel, L., A. Saber, E. Combet, and R. Joumard.** 1996. Analysis of PAH emissions from passenger cars by high resolution Shpol'skii spectrofluorimetry. *Polycyclic Aromatic Compounds* 9 : pp. 331-339.
- Penner, J.E., D. Hegg, and R. Leitch.** 2001. Unraveling the role of aerosols in climate change. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 332A-340A.
- Perry, R.H., and D. Green.** 1984. Perry's chemical engineers' handbook. ISBN 0-07-049479-7 (New York) sixth edition: editor R.H. Perry.
- Peters, A., H.E. Wichmann, T. Tuch, J. Heinrich and J. Heyder.** 1997. Respiratory effects are associated with the number of ultrafine particles. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 155, pp. 1376-1383.
- Pio, C.A., C.A. Alves, and A.C. Duarte.** 2001a. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment* 35: pp. 389-401.
- Pio, C.A., C.A. Alves, and A.C. Duarte.** 2001b. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area. *Atmospheric Environment* 35: pp. 1365-1375.
- Pistikopoulos, P., P. Masclet, and G. Mouvier.** 1990a. A receptor model adapted to reactive species Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ; evaluation of source contributions in a open urban Site -I. Particle Compounds. *Atmospheric Environment* 24A, 5: pp. 1189-1197.

- Pistikopoulos, P., H.M. Wortham, L. Gomes, L.; S. Masclat-Beyne, E. Bon-Nguyen, P. Masclat and G. Mouvier.** 1990b. Mechanisms of formation of particulate aromatic hydrocarbons in relation to the particles size distribution Effects on meso-scale transport. *Atmospheric Environment* 24A, 10 : pp. 2573-2584.
- Raes, F., R. Van Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J.P. Putaud, J.H. Seinfeld, and P. Adams.** 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34: pp. 4215-4240.
- Ramdahl, T.** 1983. Retene a molecular marker of wood combustion in ambient air. *Nature* 306: pp. 580-582.
- Rao, X., R. Kobayashi, R. White-Morris, R. Spaulding, P. Frazey and M.J. Charles.** 2001. GC/ITMS measurement of carbonyls and multifunctional carbonyls in PM_{2.5} particles emitted from motor vehicles. *Journal of AOAC International* 84, 3: pp. 699-705.
- Renoux, A. and D. Bouland.** 1998. Les aérosols : Physique et Métrologie. Paris: Lavoisier Tec & Doc
- Rogge, W.F., Hildemann, L.M., M.A. Mazurek, and G.R. Cass.** 1993c. Sources of fine organic aerosol. 5. Natural Gas Home Appliances. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 2736-2744.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, and G.R. Cass.** 1996. Mathematical modelling of atmospheric fine particulate-associated primary organic compounds concentrations. *Journal of Geophysical Research* 101, D14: pp. 19379-19394.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 1998. Sources of fine organic aerosol. 9. Pine, Oak, Synthetic Log combustion in residential fireplaces. *Environmental Science and Technology* 32: pp. 13-22.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 1993d. Sources of fine Organic Aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 2700-2711.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, and G.R. Cass.** 1993a. Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 636-651.
- Rogge, W.F., L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, and G.R. Cass.** 1993e. Sources of fine Organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: Roads as sources and sinks. *Environmental Science and Technology* 27: pp. 1892-1904.
- Rogge, W.F., M.A. Mazurek, L.M. Hildemann, and G.R. Cass.** 1993b. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* 27A: pp. 1309-1330.
- Ruellan, S., and H. Cachier.** 2001. Characterization of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road. *Atmospheric Environment* 35: pp. 453-468.
- Salvi, S., A. Blomberg, B. Rudell, F. Kelly, T. Sandström, S.T. Holgate and A. Frew.** 1999. Acute inflammatory responses in the airways and peripheral blood after short-term exposure to diesel exhaust in healthy human volunteers. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* 159, pp. 702-709.
- Schauer, J.J., and G.R. Cass.** 2000. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology* 34: pp. 1821-1832.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 2002c. Measurement of emissions from air pollution sources 4. C1-C27 Organic compounds from cooking with seed oils. *Environmental Science and Technology* 36: pp. 567-575.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 1999a. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Technology* 33: pp. 1566-1577.

- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 1999b. Measurement of emissions from air pollution sources. 2. C1 through C30 organic compounds from medium diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 33: pp. 1578-1587.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1-C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology* 35: pp. 1716-1728.
- Schauer, J.J., M.J. Kleeman, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 2002a. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C1-C32 organic compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science and Technology* 36: pp. 1169-1180.
- Schauer, J.J., M.P. Fraser, G.R. Cass, and B.R.T. Simoneit.** 2002b. Source reconciliation of atmospheric Gas-Phase and Particulate-Phase pollutants during a severe photochemical smog episode. *Environmental Science and Technology* 36: pp. 3806-3814.
- Schauer, J.J., W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek and G.R. Cass.** 1996. Source apportionment of airborne particulate matter using organics compounds as tracers. *Atmospheric Environment* 30, 22: pp. 3837-3855.
- Schnelle-Kreis, J., I. Gebefügi, G. Welzl, T. Jaensch, and A. Kettrup.** 2001 Occurrence of particles-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmospheric Environment* 35 : pp. S71-S81.
- Schwartz, S.E. and A. Slingo.** 1996. Enhanced shortwave cloud radiative forcing due to anthropogenic aerosols, in *Clouds, Chemistry and Climate* : pp. 191-236. Ed. Springer-Verlag, New York.
- Seinfeld, J.H., and S.N. Pandis.** 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics : From Air Pollution to Climate Change.* New York: Wiley Interscience.
- Seinfeld, J.H., G.B. Erdakos, W.E. Asher, and J.F. Pankow.** 2001. Modeling the formation of secondary organic aerosol (SOA). 2. The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the α -pinene, β -pinene, sabinene, Δ 3-carene-, and cyclohexene-ozone systems. *Environmental Science and Technology* 35 : pp. 1806-1817.
- Sheehan, P.E., and F.M. Bowman.** 2001. Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations. *Environmental Science and Technology* 35, 11: pp. 2129-2135.
- Sicre, M.A., J.C. Marty, A. Saliot, and X. Aparicio.** 1987. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in different sized aerosols over Mediterranean sea occurrence and origin. *Atmospheric Environment* 21, 10: pp. 2247-2259.
- Silvente, E.** 1993. Contribution à l'étude de la fonction de transfert air-neige en régions polaires. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Simo, R., M. Colom-Altes, J.O. Grimalt, and J. Albaiges.** 1991. Background levels of atmospheric hydrocarbons, sulfate and nitrate over western mediterranean. *Atmospheric Environment* 25A, 8: pp. 1463-1471.
- Simoneit, B.R.T, J.N. Cardoso, and N. Robinson.** 1990. An assessment of the origin and composition of higher molecular weight organic matter in aerosols over amazonia. *Chemosphere* 21: pp. 1285-1301.
- Simoneit, B.R.T.** 1984. Organic matter of troposphere - III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States. *Atmospheric Environment* 18, 1: pp. 51-67.
- Simoneit, B.R.T.** 1986. Characterization of organic constituents in aerosols in relation to their origin and transport: A review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 23: pp. 207-237.
- Simoneit, B.R.T.** 1999. A review of biomarker compounds as source Indicators and tracers for air pollution. *Environmental Science and Pollution Research* 6, 3: pp. 159-169.

- Simoneit, B.R.T.** 2002a. Biomass burning- A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17: pp. 129-162.
- Simoneit, B.R.T.** 2002b. Discussion Chemical characterization of submicron organic aerosols in the tropical trade winds of Caribbean using gas chromatography/mass spectrometry. *Atmospheric Environment* 36: pp. 4563-4567.
- Simoneit, B.R.T., and V.O. Elias.** 2000. Organic tracers from biomass burning in atmospheric particulate matter over ocean. *Marine Chemistry* 69: pp. 301-312.
- Simoneit, B.R.T, and V.O. Elias.** 2001. Detecting organic tracers from biomass burning in the atmosphere. *Marine Pollution Bulletin* 42, 10: pp. 805-810.
- Simoneit, B.R.T., G. Sheng, X. Chen, J. Fu, J. Zhang and Y. Xu.** 1991. Molecular marker study of extractable organic matter in aerosols from urban areas of China. *Atmospheric Environment* 25A, 10: pp. 2111-2129.
- Simoneit, B.R.T., J.J. Schauer, G.G. Nolte, D.R. Oros, V. Elias, M.P. Fraser, M.P. W.F. Rogge and G.R. Cass.** 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33: pp. 173-182.
- Sioutas C., P.Y. Wang, S.T. Ferguson, P. Koutrakis and J.D. Mulik.** 1996. Laboratory and field evaluation of an improved glass honeycomb denuder/filter pack sampler. *Atmospheric Environment* 30, 6: pp. 885-895.
- Spaulding, R.S., P. Frazey, X. Rao, and M.J Charles.** 1999. Measurement of hydroxy carbonyls and other carbonyls in ambient air using PFBOH as a chemical ionisation reagent. *Analytical Chemistry* 71: pp. 3420-3427.
- Stahelin, J., C. Keller, W. Stahel, K. Schlapfer, and S. Wunderlis.** 1998. Emission factors from road traffic from a tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland). Part. III. Results of organic compounds, SO₂, and speciation of organic exhaust emission. *Atmospheric Environment* 32, 6 : pp. 999-1009.
- Standley, L.J., and B.R.T. Simoneit.** 1987. Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environmental Science and Technology* 21: pp. 163-169.
- Stella, A., A.T. Piccardo, R. Coradeghini, A. Redaelli, S. Lanteri, C. Armanino and F. Valerio.** 2002. Principal component analysis application in polycyclic aromatic hydrocarbons "mussel watch" analyses for source identification. *Analytica Chimica Acta* 461: pp. 201-213.
- Storey, J.M., W Luo, L.M. Isabelle, and J.F. Pankow.** 1995. Gas/Solid partitioning of semivolatile organic compounds to model atmospheric solid surfaces as a function of relative humidity. 1. Clean quartz. *Environmental Science and Technology* 29 : pp. 2420-2428.
- Suarez, J.** 1998. Etude de l'aérosol urbain. Thèse de doctorat, Université de Savoie.
- Temime, B., F. Francois, A. Monod, and H. Wortham.** 2002. An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denudeur. *Environmental Pollution* 120, 3: pp. 609-616.
- Thillet, J.J.** 1997. La météo de montagne. Collection « Guides du Club Alpin Français », Ed. Seuil.
- Tsapakis, M., E. Lagoudaki, E.G. Stephanou, I.G. Kavouras, P. Koutrakis, P. Oyola and D. Von Baer.** 2002. The composition and sources of PM_{2,5} organic aerosols in two urban areas of Chile. *Atmospheric Environment* 36: pp. 3851-3863.
- Turpin, B.J., and H.J. Lim.** 2001. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Science and Technology* 35, 1: pp. 602-610.
- Turpin, B.J., and J.J. Huntzicker.** 1994. Investigation of organic aerosol sampling artefacts in Los Angeles basin. *Atmospheric Environment* 28, 19: pp. 3061-3071.

- Turpin, B.J., P Saxena, and E. Andrews.** 2000. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere problems and prospects. *Atmospheric Environment* 34 : pp. 2983-3013.
- Van Vaeck, L., and Van Cauwenberghe, K.** 1978. Cascade impactor measurements of size distribution of the major classes of organic pollutants in atmospheric particulate matter. *Atmospheric Environment* 12: pp. 2229-2239.
- Venkataraman, C., and S.K. Friedlander.** 1994. Size distributions of Polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbon. 2. Ambient measurements and effects of atmospheric processes. *Environmental Science and Technology* 28: pp. 563-572.
- Venkataraman, C., J.M. Lyons, and S.K. Friedlander.** 1994. Size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and elemental carbons. 1. Sampling, measurement methods, and source characterization. *Environmental Science and Technology* 28: pp. 555-562.
- Viidanoja, J., M. Sillanpää, J. Laakia, V.M. Kerminen, R. Hillamo, P. Aarnio and T. Koskentalo.** 2002. Organic and black carbon in PM_{2.5} and PM₁₀ 1 year of data from an urban site in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment* 36: pp. 3183-3193.
- Wardencki, W., J. Orlita, and J. Namiesnik.** 2001. Comparison of extraction techniques for gas chromatographic determination of volatile carbonyl compounds in alcohols. *Fresenius Journal Analytic Chemistry* 369: pp. 661-665.
- Watson, J.G., and Chow J.C.** 2002. A wintertime PM_{2.5} episode at Fresno, CA, supersite. *Atmospheric Environment* 36: pp. 465-475.
- Watson, J.G., J.C. Chow, and E.M. Fulita.** 2001. Review of volatile organic carbon compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment* 35: pp. 1567-1584.
- Watson, J.G., N.F. Robinson, C.W. Lewis, C.T. Coulter, J.C. Chow, E.M. Fulita, D.H. Lowenthal, T.L. Conner, R.C. Henry and R.D. Willis.** 1997. Chemical mass balance model receptor model version 8 (CMB) user's manual. Prepared for US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, Desert Research Institute. Reno, NV:.
- Watson, J.G., N.F. Robinson, C.W. Lewis, C.T. Coulter, J.C. Chow, E.M. Fulita, T.L. Conner and T.G. Pace.** 1998. CMB 8 applications and validation protocol for PM_{2.5} and VOCs. Report n° 1808.2D1, Prepared for US Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, Desert Research Institute. Reno, NV.
- Wiesenthal, K., A. Jehlar, and Que Hee, S.S.** 2000. Synthesis of the O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine oximes of selected carbonyl compounds and their determination by liquid chromatography with ultraviolet detection. *Journal of AOAC International* 83, 4: pp. 859-869.
- Willeke, K., and P.A. Baron.** 1992. Aerosol measurement principles, techniques and applications. John Wiley and Sons.
- Wingfors, H., A. Sjödin, P. Halgund, and E. Brorström-Lunden.** 2001. Characterization and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment* 35 : pp. 6361-6369.
- Winiwarter, W.** 1989. A calculation procedure for the determination of the collection efficiency in annular denuders. *Atmospheric Environment* 23, 9: pp. 1997-2002.
- Wotawa, G. and H. Kromp-Kolb.** 2000. The research project VOTALP –general objectives and main results. *Atmospheric Environment* 34 : pp. 1319-1322.
- Yamasoe, M.A., P. Artaxo, A.H. Miguel, and A.G. Allen.** 2000. Chemical composition of aerosol particles from direct emissions of vegetation fires in the Amazon basin water-soluble species and trace elements. *Atmospheric Environment* 34: pp. 1641-1653.

- Yang, H., and J.Z. Yu.** 2002. Uncertainties in charring correction in the analysis of elemental and organic carbon in atmospheric particles by thermal/optical methods. *Environmental Science and Technology* 36, 23 : pp. 5199-5204.
- Yassaa, N., B.Y. Meklati, A. Cecinato, and F. Marino.** 1999. Particulate n-alkanes, n-alkanoic acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Algiers city area. *Atmospheric Environment* 35: pp. 1843-1851.
- Yu, J., and H.E. Jeffries.** 1997. Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes -II. Evidence of formation of epoxide intermediates. *Environmental Science and Technology* 31, 15 : pp. 2281-2287.
- Yu, J., D.R. Cocker, R.J. Griffin, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 1999a. Gas-Phase ozone oxidation of monoterpenes gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 34: pp. 207-258.
- Yu, J., H.E. Jeffries, and K.G. Sexton.** 1997. Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes-I. Carbonyl product analyses. *Atmospheric Environment* 31, 15: pp. 2261-2280.
- Yu, J., H.E. Jeffries, and Le Lacheur, R.M.** 1995. Identifying airborne carbonyl compounds in isoprene atmospheric photooxidation products by their PFBHA Oximes using gas chromatography/Ion trap mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 29, 8: pp. 1923-1932.
- Yu, J., R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 1998. Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation hydrocarbons. *Environmental Science and Technology* 32, 16: pp. 2357-2370.
- Yu, J., R.J. Griffin, D.R. Cocker, R.C. Flagan, and J.H. Seinfeld.** 1999b. Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres. *Geophysical Research Letters* 26, 8: pp. 1145-1148.
- Zappoli, S., A. Andracchio, S. Fuzzi, M.C. Facchini, A. Gelencsér, G. Kiss, Z. Krivácsy, A. Molnár, E. Mészáros, H.C. Hansson, K. Rosman and Y. Zebühr.** 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment* 33, 17 : pp. 2733-2743.
- Zhang, X., and P.H. McMurry.** 1991. Theoretical analysis of evaporative losses or adsorbed species during atmospheric aerosol sampling. *Environmental Science and Technology* pp. 456-459.
- Zheng, M., T.S.M. Wan, M. Fang, and F. Wang.** 1997. Characterization of non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong- identification, abundance and origin. *Atmospheric Environment* 31: pp. 227-237.

Liste des abréviations et symboles

Liste des abréviations et symboles utilisés

- **ACN** : Acétonitrile ;
- **ACP** : Analyse en composantes principales ;
- **Air-APS** : Air de l'Ain et des Pays de Savoie,
- **ANT** : Anthracène ;
- **AOS** : Aérosol Organique Secondaire ;
- **BaA** : Benzo(a)anthracène ;
- **BaP** : Benzo(a)pyrène;
- **BbF** : Benzo(b)fluoranthène;
- **BeP** : Benzo(e)pyrène;
- **BF** : Benzofluoranthènes (=BbF+BkF)
- **BgP** : Benzo(ghi)pérylène;
- **BkF** : Benzo(k)fluoranthène;
- **BSTFA** : Bis(trimethylsilyl)TriFluoroAcétamide ;
- **BTEX** : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et (o,m,p-) Xylènes ;
- **CCN** : Noyaux de condensation de nuage (*Cloud Condensation Nuclei*)
- **CHR** : Chrysène ;
- **CITEPA** : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique ;
- **CLHP** : Chromatographie en phase liquide haute performance ;
- **COFRAC** : Comité Français d'accréditation ;
- **CMB** : *Chemical Mass Balance* ;
- **COPARLY** : Comité pour le contrôle de la Pollution Atmosphérique sur le Rhône et la région Lyonnaise ;
- **COR** : Coronène ;
- **COV** : Composé Organique Volatile ;
- **CPG** : Chromatographie en phase gazeuse ;
- **CPI** : *Carbon Preference Index* (se définit , pour les n-alcanes, comme le rapport entre la somme des concentrations des composés à nombre de carbone impair et le somme des concentrations des composés à nombre de carbone pair) ;
- **DCM** : Dichlorométhane ;
- **DDE** : Direction Départementale de l'Equipement ;
- **EC** : Carbone élémentaire (*Elemental Carbon*), ou carbone suie, ou carbone *black* ;
- **ECD** : Détecteur à Capture d'Electron (*Electron Capture Detection*);
- **EEA** : Agence Européenne pour l'Environnement (*European Environmental Agency*) ;
- **EI** : Impact Electronique ;
- **ESCOMPTE** : Expérience sur Site pour COntreindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions ;
- **ESQUIF** : Etude et Simulation de la QUALITÉ de l'air en Ile de France ;
- **FID** : Détecteur à Ionisation de Flamme (*Flame Ionization Detector*);
- **FLA** : Fluoranthène ;
- **GRECA** : Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique ;
- **HAP** : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique ;
- **INERIS** : Institut National de l'Environnement industriel et RISques ;
- **INRETS** : Institut National de REcherche sur les Transport et leur Sécurité ;
- **INSEE** : Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques ;
- **IP** : Indeno(1,2,3, cd)pyrène;
- **LCE** : Laboratoire Chimie et Environnement ;

- **LCME** : Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement ;
- **LGGE** : Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement ;
- **MNT** : Modèles Numériques de Terrain ;
- **MOP** : Matière Organique Particulaire ;
- **OC** : Carbone Organique (*Organic Carbon*) ;
- **OM** : Matière Organique (*Organic Matter*) ;
- **PCB** : Polychlorobiphényle ;
- **PFBHA** : O-(2,3,4,5,6-PentaFluoroBenzyl)-HydroxylAmine ;
- **PHE** : Phénanthrène ;
- **PO.V.A** : POLLution des Vallées Alpines ;
- **PM10** : Concentration massique des particules de diamètre inférieur à 10 μm ;
- **PM2,5** : Concentration massique des particules de diamètre inférieur à 2,5 μm ;
- **PYR** : Pyrène ;
- **SIG** : Système d'Informations Géoréférencés ;
- **SM** : Spectromètre de Masse ;
- Σ : somme des concentrations de 11 HAP : FLA, PYR, BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, BgP, IP et COR. ;
- Σ' : somme des concentrations de 9 HAP : BaA, CHR, BeP, BbF, BkF, BaP, BgP, IP et COR. ;
- Σ_f : Somme des concentrations en Guaiacol, Syringol, Vanillin, Acétosyringone, Coniferyl aldéhyde et Syringaldéhyde ;
- Σ_{MOP} : Somme des concentrations individuelles des composés quantifiés dans la MOP ;