Étude de la formation, du vieillissement et de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire dans le bassin méditerranéen

Elise Hallemans

▶ **To cite this version:**

Elise Hallemans. Étude de la formation, du vieillissement et de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire dans le bassin méditerranéen. Océan, Atmosphère. Université Paris-Est, 2016. Français. ⟨NNT : 2016PESC1122⟩. ⟨tel-01542908⟩

HAL Id: tel-01542908

https://theses.hal.science/tel-01542908v1

Submitted on 20 Jun 2017

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.

HAL Authorization

UNIVERSITE PARIS-EST

École Doctorale SCIENCES, INGÉNIERIE et ENVIRONNEMENT

Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des risqueS (INERIS)

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques

(LISA - UMR CNRS 7583, Paris Est Créteil, Paris Diderot)

THESE DE DOCTORAT

De l'Université Paris-Est Créteil

Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Étude de la formation, du vieillissement et de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire dans le bassin méditerranéen

par Élise HALLEMANS

Soutenue le 05 Décembre 2016

Devant le jury composé de

Président du Jury	Christian SEIGNEUR	Professeur, École des Ponts
Rapporteur	Anne MONOD	Professeur, Université Aix en Provence
Rapporteur	Nadine LOCOGE	Professeur, Mines Douai
Examinateur	Barbara D'ANNA	Directrice de Recherche CNRS, IRCELYON
Invitée	Nathalie POISSON	Ingénieure, ADEME
Co-directrice de thèse	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Directrice LCSQA, INERIS
Directeur de thèse	Jean-François DOUSSIN	Professeur, LISA

UNIVERSITE PARIS-EST
École Doctorale SCIENCES, INGÉNIERIE et ENVIRONNEMENT

Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des risqueS (INERIS)
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
(LISA - UMR CNRS 7583, Paris Est Créteil, Paris Diderot)

THESE DE DOCTORAT

De l'Université Paris-Est Créteil
Pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences
Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Étude de la formation, du vieillissement et de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire dans le bassin méditerranéen

par Élise HALLEMANS

Soutenue le 05 Décembre 2016
Devant le jury composé de

Président du Jury	Christian SEIGNEUR	Professeur, École des Ponts
Rapporteur	Anne MONOD	Professeur, Université Aix en Provence
Rapporteur	Nadine LOCOGE	Professeur, Mines Douai
Examinateur	Barbara D'ANNA	Directrice de Recherche CNRS, IRCELYON
Invitée	Nathalie POISSON	Ingénieure, ADEME
Co-directrice de thèse	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Directrice LCSQA, INERIS
Directeur de thèse	Jean-François DOUSSIN	Professeur, LISA

Ce travail de thèse s'est déroulé à

L'Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des risqueS (INERIS)
Parc Technologique ALATA
rue Jacques Taffanel
60550 Verneuil-en-Halatte

Et au

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
(LISA - UMR CNRS 7583, Paris Est Créteil, Paris Diderot)
Faculté des Sciences et Technologies
61 avenue du Général de Gaulle
94010 Créteil

A Laura

Résumé

L'aérosol organique secondaire (AOS) est issu de processus d'oxydation des précurseurs gazeux, les composés organiques volatils (COV). Des lacunes persistent encore dans la connaissance des voies de formation et d'évolution de l'AOS et de sa composition chimique à l'échelle moléculaire. Ces différents aspects expliquent en partie la sous-estimation de sa concentration globale par les modèles de chimie atmosphérique. Pour apporter des éléments de réponse à ces problématiques, le bassin méditerranéen a été sélectionné comme région d'étude. Celui-ci est, en effet, caractérisé par une forte photochimie, notamment en été, et des sources de COV très intenses, à la fois biogéniques et anthropiques, réunissant ainsi les conditions favorables à la formation d'AOS dans l'atmosphère. Dans ce contexte, deux campagnes de mesures ont été réalisées dans le cadre des programmes nationaux et européens Canopée et ChArMEx.

Grâce au déploiement d'une méthode de prélèvement et d'analyse par TD-GC/MS, la caractérisation de la fraction organique a permis la détermination de plus d'une centaine de composés oxygénés de C_2 à C_{18} en phases gazeuse et particulaire. La complémentarité des jeux de données obtenus avec des méthodes automatiques (PTR-MS, AMS) a permis d'apporter des éléments de réponse sur la réactivité des composés oxygénés vis-à-vis du radical OH, sur la composition de la matière organique sur deux sites aux caractéristiques contrastées et sur la propension de différents précurseurs biogéniques et anthropiques à former de l'AOS. La détermination des coefficients de partage théoriques et expérimentaux apporte également des éléments de réponse quant à la représentation de l'AOS dans les modèles. Pour finir, des corrélations sont également mises en évidence entre les composés quantifiés à l'échelle moléculaire et les facteurs issus du traitement statistique des données ACSM, très utilisées actuellement pour l'identification des sources de PM.

Mots Clés : Aérosol Organique Secondaire (AOS), Bassin Méditerranéen Ouest, Coefficients de Partage, Traceurs, COVO, Échelle Moléculaire

Secondary Organic Aerosol formation, aging and chemical composition study in the Mediterranean basin

Abstract

Secondary Organic Aerosol or « SOA » is formed in the atmosphere by oxidative process of volatile organic compounds (VOC). Gaps in knowledge of SOA formation and evolution pathways and of molecular characterization still exist. These aspects are an important source of uncertainties and can explain the underestimation of SOA budget calculated by atmospheric models. In order to give new insights on these issues, the Mediterranean basin appears like an ideal area to study SOA. Actually, this region is characterized by high photochemistry, above all during summer season, and by intense VOC biogenic and anthropogenic emissions implying the formation of SOA in the atmosphere.

In this context, two field campaigns have been performed in the framework of national Canopée and European ChArMEx projects. Thanks to a sampling and analyzing method by TD-GC/MS, the characterization of organic fraction enables one to determine more than one hundred compounds from C2 to C18 in gaseous and particulate phases. In combination with traditional datasets (PTR-MS, AMS), new insights were brought in reactivity of gaseous oxygenated compounds with OH radical, in chemical composition of organic material in particulate phase and about the contribution of various precursors to the capacity to form SOA. The determination of experimental and theoretical partitioning coefficients gives new information on SOA representation in models. Finally, various correlations between molecular characterization and factors determined from statistic treatment of ACSM data are presented too. These factors are currently used to identify the PM sources.

Key words : Secondary Organic Aerosol (SOA), West Mediterranean Basin, Partitioning Coefficients, Tracers, OVOC, Molecular Characterization

Remerciements

Voici les dernières lignes rédigées de ce manuscrit de thèse pour remercier les personnes ayant contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ces 3 années de travail.

Pour commencer, je remercie tout naturellement Jean François pour avoir encadré ce travail qui te doit beaucoup. Merci pour ta pédagogie, ton soutien, tes encouragements et ton optimisme qui a été une grande source de motivation pour moi. Je remercie également Eva pour avoir repris l'encadrement de ce travail de recherche. Merci pour tes conseils avisés notamment pour le plan de ce manuscrit et pour la soutenance de cette thèse.

Merci à l'Ademe pour avoir soutenu financièrement ce projet de recherche et plus particulièrement merci à Nathalie Poisson qui a suivi de près ce travail. Merci également à Stéphane Sauvage et Jean Sciare, membres de mon comité de thèse, pour nos échanges toujours constructifs et très enrichissants.

Je souhaite également remercier l'ensemble du jury de thèse pour avoir jugé de mon travail, à savoir Christian Seigneur en tant que président, Anne Monod et Nadine Locoge en tant que rapportrices et Barbara d'Anna en tant qu'examinatrice. Un merci particulier à Anne et Nadine pour avoir rapporté ce travail avec autant de minutie et de rigueur et pour m'avoir permis d'entrevoir les différentes possibilités pour continuer à explorer les jeux de données générés.

Ma thèse s'étant déroulée dans deux laboratoires, à l'INERIS et au LISA, j'ai eu l'occasion de côtoyer de nombreuses personnes.

Je souhaite tout d'abord remercier le personnel de l'INERIS et plus particulièrement les personnes du pôle CARA pour leur accueil et leur bonne humeur. Merci à Caroline R. pour m'avoir tout appris du labo, de la méthode analytique à l'utilisation de l'appareillage et à l'interprétation des spectres de masses. Merci à papa Séb pour m'avoir expliqué la différence entre un swagelock mâle et un femelle (!) et pour nos nombreux échanges. Merci à Benjamin de m'avoir accompagnée et secondée sur le terrain pendant un mois en Corse, j'espère que l'on retrouvera un jour le même cadre de travail ! Merci à Stéphanie qui, même partie depuis un moment de l'INERIS, a répondu à mes nombreuses interrogations. Merci à Alexandre d'avoir apporté ce regard neuf sur la méthode analytique employée et d'avoir initié la mise en place de cet étalonnage interne. Merci à Faustina et Hervé pour avoir répondu à mes nombreuses questions sur la thermo-désorption et sur la chimie analytique plus généralement. Merci à l'ensemble des personnes suivantes pour avoir fait des pauses café des moments de convivialité, d'échanges et de bonne humeur : Claudine, Hervé, Jérôme, Faustina, Halina, Nicolas, Sylvain, Jean-Pierre, Didier, Sergueï, Daniel pour le bâtiment 176, Valérie, Anne-Sophie, Jessica, François, Bruno B., Caroline M., Cécile, Isaline, Florence, Marc, Claudine, Sébastien D., Amandine, Sébastien F., Vincent, Fabrice, Céline, Nathalie B., Nathalie M, Laura Cr. pour les bâtiments 24 et 10.

Merci aux doctorants et doctorantes de l'INERIS avec qui j'ai pu échanger sur des sujets divers et variés : Marie, Jean-Eudes, Daniel et Deepchandra (my English teacher !).

Merci à mes camarades de train avec qui j'ai fait presque tous les jours les trajets entre Paris et Creil : Heidi, Béa, Adrien et les quelques premiers mois, Federica.

Je remercie maintenant sincèrement l'équipe MEREIA et le personnel technique du LISA. Merci à Aline, Paola, Bénédicte, Vincent (un grand merci pour ta contribution au manuscrit), Manuela, Elisabeth (et ta fameuse guitare), Jean-Michel, Cécile, Anaïs et Sylvain pour nos échanges. Merci aux non-permanents à savoir Lydie, Thérèse, Houssni, Claudia, Marius puis Axel de m'avoir si bien accueillie. Merci également à l'équipe de modélisation d'avoir répondu à mes sollicitations, Bernard et Richard et également Matthias et Arineh pour nos échanges.

J'aimerais également remercier l'ensemble des personnes présentes au cours de la campagne ChArMEx et plus particulièrement François Dulac et Eric Hamonou pour avoir coordonné l'ensemble. J'aurai énormément appris avec vous pendant ce mois passé en Corse. Merci à Charbel, Vincent, Aline, Sophie O., Romain, Elisabeth, Jean-Michel, Stéphane, Nadine, Sébastien, Nicolas M., Jean, Valérie, Nora. Merci pour les échanges qui en ont découlé et pour m'avoir guidée pour aborder un tel jeu de données.

Merci également à l'équipe Canopée à savoir Juliette Lathière pour la partie organisation, Valérie, Nora et Cerise pour nos échanges sur les données.

J'aimerais également remercier Jean Gaber et Jean-François Petit du Cerema Ile-de-France de m'avoir autorisée à terminer mon manuscrit de thèse au cours de mes premiers mois de poste au Cerema.

Je ne peux finir ces remerciements sans mentionner Laura, grâce à qui j'ai pu entreprendre ce travail de thèse. Tu auras su me montrer tout le potentiel que représente une thèse (et tu ne t'étais pas trompée). Ton départ, très (trop) prématuré, se sera fait sentir pendant ces trois années, presque quatre. Je retiendrai de toi ton humanité et ton sourire. Merci pour ces quelques huit mois passés ensemble.

Un autre très grand merci à ma Sophie. Je te dois énormément, merci pour nos 20 000 SMS/mails (et j'exagère à peine !), pour nos heures au téléphone et surtout pour ton soutien pendant les quelques mois que tu as passés à l'INERIS et même, par la suite, lorsque tu étais plus loin.

Pour finir, un grand merci à mes proches. Thierry, merci pour ta patience, il t'en aura fallu !! Merci à ma sœur Delphine pour avoir essayé de me détendre dans les moments plus difficiles. Et un grand merci à mes parents pour l'éducation que vous m'avez donnée et pour m'avoir appris à ne rien lâcher. Merci particulièrement à ma mère pour les longs moments passés à corriger ce manuscrit.

Merci à tous.

Table des Matières

RESUME ..... **I**
ABSTRACT ..... **III**
REMERCIEMENTS ..... **V**
LISTE DES FIGURES **7**
LISTE DES TABLEAUX **15**
ABREVIATIONS **17**
LISTE DES STRUCTURES **19**
INTRODUCTION GENERALE **23**

CHAPITRE 1 : L'AEROSOL ORGANIQUE DANS LE BASSIN MEDITERRANEEN **25**

I. L'aérosol organique, acteur majeur dans l'atmosphère terrestre **27**
I.1. L'atmosphère, un milieu complexe 27
I.1.a. Structure 27
I.1.b. Composition chimique 28
I.1.c. Surveillance de la qualité de l'air 30
I.2. L'aérosol atmosphérique 33
I.2.a. Généralités 33
I.2.b. Origines des particules, sources et puits 35
I.2.b.i. Les particules primaires 35
I.2.b.ii. Les particules secondaires 36
I.2.b.iii. Sources et puits des particules 37
I.2.b.iv. Transport des aérosols 39
I.2.c. Impacts des aérosols 39
I.2.c.i. Impacts sur la santé 39
I.2.c.ii. Impacts sur le climat 42
I.2.c.iii. Impacts sur la visibilité 44
I.2.c.iv. Impacts sur les écosystèmes 45
I.2.c.v. Conclusion 46
I.2.d. La fraction organique 46

I.3. L'aérosol organique secondaire (AOS) 50
I.3.a. Formation et évolution de l'AOS 50
I.3.a.i. Les précurseurs gazeux organiques ou COV 50
I.3.a.ii. Mécanismes atmosphériques 55
I.3.a.iii. Vieillissement de l'AOS 59
I.3.a.iv. Conclusion 61
I.3.b. Analyse de la composition chimique de l'AOS 61
I.3.b.i. Analyse en composante globale 62
I.3.b.ii. Analyse de la composition à l'échelle moléculaire 65
I.3.b.iii. Traitement statistique des mesures 69
I.3.c. L'AOS entre phase gazeuse et phase particulaire 71
I.3.d. Approche traceurs – Origine du carbone organique secondaire 73
I.3.e. Modélisation de l'AOS 77

II. Cas d'étude : le bassin méditerranéen, « hot spot » de la pollution particulaire 79
II.1. Un bassin remarquable 79
II.1.a. Une géographie et des conditions climatiques particulières 79
II.1.b. Un bassin anthropisé 79
II.1.c. Un « hot spot » climatique 81
II.2. La composition de l'atmosphère en Méditerranée 82
II.2.a. Les sources de COV 82
II.2.a.i. Des émissions massives biogéniques… 82
II.2.a.ii. … Mais aussi anthropiques 84
II.2.b. Les particules dans le bassin méditerranéen 85
II.2.b.i. Variabilités spatiale et temporelle 85
II.2.b.ii. Composition chimique 87
II.2.b.iii. Impact des activités humaines 88
II.3. Problématiques 89

III. Objectifs de l'étude – Stratégies mises en œuvre 90
III.1. Objectifs 90

III.2. Sites d'études et stratégie 90
III.2.a. Sites d'études 90
III.2.b. Stratégies 91

CHAPITRE 2 : MATERIEL & METHODES : ANALYSE MULTIPHASIQUE A L'ECHELLE MOLECULAIRE DE L'AEROSOL ORGANIQUE SECONDAIRE 93

I. Les sites de prélèvements 95
I.1. Canopée 95
I.1.a. Le site de l'O3HP 95
I.1.b. Instrumentation du site 96
I.2. ChArMEx 97
I.2.a. Contexte de la campagne 97
I.2.b. La station du Cap Corse, site des éoliennes à Ersa 98
I.2.c. Instrumentation du site 99

II. Prélèvement pour la caractérisation moléculaire de l'AOS 101
II.1. Les systèmes de prélèvement 101
II.1.a. Phase gazeuse 101
II.1.b. Phase particulaire 103
II.2. Organisation des prélèvements 104

III. Analyse par TD-GC/MS pour la caractérisation de l'AOS 105
III.1. Introduction 105
III.2. Les systèmes analytiques 105
III.2.a. Le système de thermo-désorption (TD) 106
III.2.b. La chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) 106
III.3. La préparation des échantillons – Méthode Initiale 108
III.3.a. Les carbonylés 108
III.3.a.i. Les carbonylés en phase gazeuse 109
III.3.a.ii. Les carbonylés en phase particulaire 110
III.3.b. Les hydroxylés et acides carboxyliques 112
III.3.b.i. Les hydroxylés et acides carboxyliques en phase gazeuse 112

III.3.b.ii. Les hydroxylés et acides carboxyliques en phase particulaire *113*

III.3.c. Synthèse 114

III.4. Optimisation de la méthode initiale 115

III.4.a. Objectifs 115

III.4.b. Optimisation de la préparation des échantillons pour les composés carbonylés en phase particulaire 115

III.4.c. Mise en place de l'étalonnage interne – Nouveaux protocoles 118

III.4.c.i. Introduction *118*

III.4.c.ii. Les composés carbonylés *120*

III.4.c.iii. Les composés hydroxylés et acides carboxyliques *121*

III.4.c.iv. Bilan *126*

III.5. Organisation des analyses 127

IV. Assurance Qualité 129

IV.1. Stabilité des échantillons 129

IV.2. Identification des composés 130

IV.3. Quantification 133

IV.3.a. Quantification avec le standard 133

IV.3.b. Quantification en équivalent 135

IV.4. Détermination des incertitudes 137

V. Synthèse générale 138

CHAPITRE 3 : LES CAMPAGNES CANOPEE & CHARMEX 139

I. L'aérosol organique en site source biogénique – L'ANR Canopée 141

I.1. Conditions générales de la campagne 141

I.1.a. Conditions météorologiques 141

I.1.b. Isoprène et Particules 142

I.2. Analyse par TD-GC/MS – Présentation des jeux de données 145

I.2.a. Identification des composés 145

I.2.b. Quantification des composés 155

I.3. Inter-comparaison des données 158

I.4. Analyse descriptive de la campagne Canopée 160
I.5. Conclusion 167

II. L'aérosol organique en site récepteur – Le programme ChArMEx 168
II.1. Conditions générales de la campagne 168
II.1.a. Conditions météorologiques 168
II.1.b. Particules et Fraction Organique 169
II.2. Analyse par TD-GC/MS – Présentation des jeux de données 172
II.2.a. Identification des composés 172
II.2.b. Quantification des composés 181
II.3. Inter-comparaison des données 183
II.3.a. Phase Gazeuse 183
II.3.b. Phase Particulaire 186
II.3.c. Conclusion 190
II.4. Analyse descriptive de la campagne ChArMEx 190
II.5. Conclusion 193

III. Synthèse générale 194

CHAPITRE 4 : DISCUSSIONS : LE CARBONE ORGANIQUE SECONDAIRE EN MEDITERRANEE 199

I. Le carbone organique en Méditerranée 201
I.1. Réactivité en phase gazeuse 201
I.1.a. Au Cap Corse 201
I.1.b. Comparaison avec les mesures réalisées à l'O3HP 207
I.2. Composition à l'échelle moléculaire des PM 212
I.2.a. Au Cap Corse 212
I.2.b. Comparaison avec les mesures réalisées à l'O3HP 217

II. Équilibre thermodynamique : l'AOS entre phase gazeuse et particulaire 221
II.1. Détermination des coefficients de partage 221
II.2. Évolution temporelle 227

III. Origine du carbone organique secondaire 233

III.1. Au Cap Corse 233

III.1.a. Mesures de carbone 14 : sources fossiles et non-fossiles 233

III.1.b. Approche « traceur » : application de la méthodologie 234

III.1.c. Approche « traceur » : limitation de la méthodologie utilisée 239

III.2. Comparaison avec le site de l'O3HP 241

IV. Facteurs statistiques AMS ou ACSM et échelle moléculaire : recherche de corrélations 244

IV.1. Étude des ratios O/C et H/C au Cap Corse 244

IV.2. Recherche de corrélations entre les différents facteurs et l'échelle moléculaire 246

IV.2.a. Corrélations entre les facteurs ACSM et les composés à l'échelle moléculaire 246

IV.2.a.i. Composés Hydroxylés 246

IV.2.a.ii. Composés carbonylés 249

IV.2.b. Étude de la dynamique atmosphérique au Cap Corse 251

IV.2.c. Influence de la dynamique atmosphérique sur les corrélations entre facteurs ACSM et composés à l'échelle moléculaire 253

IV.2.c.i. Composés hydroxylés 253

IV.2.c.ii. Composés carbonylés 255

IV.2.d. Conclusion 257

V. Synthèse générale 258

CONCLUSIONS & PERSPECTIVES 261

BIBLIOGRAPHIE 269

ANNEXES 315

Liste des Figures

Figure 1 : Terre vue de l'espace, l'atmosphère est la fine couche bleue présente à la surface de Terre (Source : NASA) 27
Figure 2 : Structure verticale de l'atmosphère terrestre 28
Figure 3 : Temps de vie et échelle spatiale pour certains composés atmosphériques (Seinfield and Pandis, 2006) 29
Figure 4 : Particules en mélange interne au microscope électronique en transmission : 33
Figure 5 : Les différents modes de l'aérosol, l'axe vertical représentant n'importe quelle distribution de l'aérosol (nombre, masse, surface, volume) (d'après Finlayson-Pitts and Pitts, 2000) 34
Figure 6 : Processus de formation de l'aérosol secondaire (étape de nucléation) et évolution des processus physiques des particules atmosphériques : de la condensation à l'activation éventuelle en noyau de condensation (Delmas et al., 2005) 37
Figure 7 : Pénétration des particules en fonction de leur diamètre dans le système respiratoire humain (d'après Oberdörster et al., 2004) 41
Figure 8 : (à gauche) Concentration moyenne en $PM_{2,5}$ dans chacune des 25 villes européennes entre 2004 et 2006 ; (à droite) Estimation du gain de l'espérance de vie en cas de respect de la valeur guide de l'OMS de 10 $\mu g/m^3$ pour les $PM_{2,5}$. 42
Figure 9 : Forçages radiatifs induits par les principaux composés atmosphériques (IPCC, 2013) 43
Figure 10 : Photographies prises à Pékin en 2015 : Vue une semaine avant l'épisode aux particules (haut) ; Vue pendant le smog qui impacte fortement la visibilité (bas) (Source visuel : site CNN, par Shen Lu et Wilfred Chan, article du 4 Septembre 2015 intitulé « Blue sky vanishes immediately after Beijing's massive parade ») 45
Figure 11 : Concentrations massiques (en $\mu g/m^3$) dans les PM_{10}, pour différentes typologies de sites, des principales fractions constituant l'aérosol atmosphérique : compilation de jeux de données d'au moins une année (sauf pour les sites marins) (Boucher et al., 2012) 47
Figure 12 : Chromatogrammes à deux dimensions, en courant ionique total, obtenus suite à l'analyse par TD-GCxGC-TOF/MS d'un aérosol prélevé en zone urbaine (Ealing, Royaume-Unis) 48
Figure 13 : Exemples de COVB émis par la végétation appartenant à la famille des isoprénoïdes 51
Figure 14 : Schéma simplifié de la représentation d'AOS à partir des différents précurseurs 55
Figure 15 : Mécanismes d'oxydation atmosphérique des COV. Les flèches bleues entrainent une baisse de la volatilité alors que les flèches rouges impliquent une augmentation de la volatilité 57
Figure 16 : Mécanisme simplifié de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Kroll and Seinfeld, 2008) 58
Figure 17 : Voies d'oxydation possibles pour un composé de la génération n, présent en phase gazeuse ou en phase particulaire, pour former un composé de génération n+ 1. Le rapport de branchement β est significatif par rapport à la capacité du composé à former de l'AOS. 60

Figure 18 : Schéma d'un AMS avec un spectromètre de masse de type quadripolaire (Jimenez et al., 2003) 63
Figure 19 : Exemple de spectre de masse obtenu par AMS de la matière particulaire non réfractaire dans les PM_1 avec identification des différents fragments attribués à chaque espèce ou famille chimique (air, eau, ammonium, nitrate, sulfate, potassium, chlorure et fraction organique) 64
Figure 20 : Représentation 3D présentant la complémentarité des méthodes d'analyse permettant d'accéder à la composition chimique de l'aérosol organique (d'après Hallquist et al., 2009) 65
Figure 21 : Schéma simplifié d'un PTR-MS (Blake et al., 2009) 65
Figure 22 : Schéma de la méthode d'extraction par CO_2 supercritique par SFE-GC/MS (Chiappini et al., 2006) 68
Figure 23 : f_{44} versus f_{43} représentant l'état d'oxydation de la matière secondaire analysée par AMS sur différents sites d'études (Ng et al., 2010) 70
Figure 24 : Estimation de la pression de vapeur saturante pour des familles de composés organiques en fonction du nombre de carbones de la molécule (Goldstein and Galbally, 2007) 72
Figure 25 : Géographie du bassin méditerranéen 79
Figure 26 : Évolution de la population, en milliers d'habitants, entre 1960 et 2030 (estimations) pour différentes villes du bassin méditerranéen (Source visuel : Plan Bleu d'après Géopolis 1998 et United Nations Population Division. World Urbanization Prospects: The 2005 Revision) 80
Figure 27 : Trafic maritime en 2013 pour la partie occidentale du bassin méditerranéen (Source du visuel : http://marinetraffic.com) 80
Figure 28 : Évolution des températures (°C) à 2 mètres, dans le bassin méditerranéen, pour la période 2070 – 2099 (a) en hiver (b) en été (période de référence 1961 – 1990) (Somot et al., 2008) 81
Figure 29 : Estimation des émissions totales de COVB par la végétation en Europe en juillet 2000 (Steinbrecher et al., 2009) 83
Figure 30 : Concentrations mesurées en isoprène (haut) et en monoterpènes (bas) en sites ruraux ou en sites de fond dans le bassin méditerranéen pendant la saison printanière ou estivale (Kalogridis, 2015) 83
Figure 31 : Distribution spatiale des concentrations annuelles (en $\mu g/m^3$) simulées pour (à gauche) les PM_{10} (à droite) pour l'OC dans l'aérosol au-dessus du bassin méditerranéen (Im et al., 2014) 85
Figure 32 : Caractérisation et variabilité de l'état d'oxydation des PM_1 via l'étude des composantes f_{43} et f_{44} issues des données de l'ACSM au Cap Corse (thèse José Nicolas, 2013) 87
Figure 33 : Composition de la matière particulaire pour différents types de stations dans la fraction $PM_{2,5}$ (en haut) dans la fraction PM_1 (en bas) (d'après Pateraki et al., 2014) 88
Figure 34 : Localisation du site d'étude et vues du site de l'observatoire et du dispositif d'exclusion des pluies de l'O3HP 95
Figure 35 : Localisation du site d'étude au Cap Corse avec vue aérienne de la station au cours de l'été 2013 99

Figure 36 : (gauche) Système de piégeage de la phase gazeuse sur tubes Tenax TA avec l'emploi de pompes Gilian® ; (milieu) Partisol Spéciation, modèle 2300 ; (droite) Cartouches ChemComb® utilisées pour le prélèvement de la phase particulaire sur filtres 101
Figure 37 : Schéma d'une cartouche (appelée également tube) « standard » pour le prélèvement de la phase gazeuse 102
Figure 38 : Système analytique utilisé au cours de ce travail de thèse 105
Figure 39 : Réaction de dérivatisation entre une fonction carbonyle et la PFBHA : formation de deux oximes de configuration E et Z (Ho et Yu, 2002) 109
Figure 40 : Système permettant l'imprégnation de 8 tubes en parallèle 109
Figure 41 : Principe de fonctionnement du Thermal Tube Desorber Model 890 (Dynatherm Analytical Instruments, États-Unis) 110
Figure 42 : Tube contenant un filtre Quartz destiné à l'analyse des composés carbonylés avec dépôts de la solution saturée en PFBHA symbolisés par X 110
Figure 43 : Système de ballon à 8 branches permettant l'exposition des filtres Quartz à la PFBHA pendant 40h à température ambiante 111
Figure 44 : Tube contenant un filtre Quartz destiné à l'étalonnage des composés carbonylés avec dépôts de la solution saturée en PFBHA symbolisés par X et dépôts de la solution d'étalons externes symbolisés par I 111
Figure 45 : Réaction de dérivatisation entre une fonction hydroxyle et la MTBSTFA : formation d'un dérivé TBDMS (Rossignol, 2012) 112
Figure 46 : Exposition des filtres Téflon Quartz (hydroxylés et acides carboxyliques) à la MTBSTFA (Rossignol, 2012) 113
Figure 47 : Grandes étapes de la préparation et de l'analyse selon la famille chimique considérée (fonction carbonylée ou hydroxylée) et la phase (gazeuse ou particulaire) (adaptée de Rossignol, 2012) 114
Figure 48 : Résultats obtenus suite aux tests d'imprégnation à la PFBHA des filtres avec et sans ballon à 8 branches pour la concentration la plus basse. 116
Figure 49 : Résultats obtenus suite aux tests d'imprégnation à la PFBHA des filtres avec et sans ballon à 8 branches pour la concentration la plus haute 117
Figure 50 : Tube contenant un filtre Quartz destiné à l'étalonnage des composés carbonylés selon le nouveau protocole avec dépôts de la solution saturée en PFBHA symbolisés par X, dépôts de la solution d'étalons externes symbolisés par I et celui de la solution de substituts par O 120
Figure 51 : Comparaison sans (a) et avec étalonnage interne (b) pour le pentanal en phase particulaire. L'étalon interne choisi pour la quantification est le 3-méthylbutyraldéhyde-d2 126
Figure 52 : Droites de calibration avec étalon interne du 3-méthyl-2,4-pentanedione (a) et de l'acide crotonique (b) en phase gazeuse. Les étalons internes utilisés sont respectivement l'acide pentanoique-d9 et la 2,3-butanedione-d6. 127

Figure 53 : Exemple de spectre de masse en EI pour un composé carbonylé dérivatisé à la PFBHA. . 131
Figure 54 : Exemple de spectre de masse pour un composé hydroxylé dérivatisé à la MTBSTFA. 132
Figure 55 : Comparaison des coefficients directeurs pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques 136
Figure 56 : Roses des vents pour les 9 jours de prélèvements à l'O3HP du 29 Mai au 6 Juin 2012 141
Figure 57 : Évolutions temporelles (UTC) des concentrations d'isoprène (mesure par GC/FID - données LSCE) et du nombre de particules (données SMPS) et variations des conditions de température, d'ensoleillement (PAR) et des vitesses de vent au cours de la campagne de terrain Canopée à l'O3HP. 143
Figure 58 : Distribution en nombre et en taille des particules à l'O3HP pour les journées du 5 et 6 Juin 2012 (dates UTC) 144
Figure 59 : Évolutions temporelles (UTC) des concentrations d'isoprène (mesure par GC/FID – données LSCE), ... 145
Figure 60 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour l'acide 2-méthylglycérique, l'acide cis-pinonique et l'acide pinique quantifiés par LC/MS/MS (données LSCE) et par TD-GC/MS 158
Figure 61 : Inter-comparaison des gammes de concentrations en phase gazeuse pour la méthacoléine (MACR) et la méthyl vinyl cétone (MVK) , la 2-butanone et l'acétone quantifiés par PTR-MS (données LSCE) et par TD-GC/MS lors de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012. Les points représentés correspondent aux 25ème, 50ème et 75ème percentiles..... 159
Figure 62 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 9 composés carbonylés en phase gazeuse..... 160
Figure 63 : Rétrotrajectoires, calculées par le modèle Hysplit, pour les journées du 31 mai et du 1er Juin 2012 à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée 161
Figure 64 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 11 composés carbonylés en phase gazeuse..... 162
Figure 65 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 14 composés carbonylés en phase particulaire 163
Figure 66 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 15 composés hydoxylés et acides carboxyliques en phase particulaire à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012 164
Figure 67 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 14 composés hydoxylés et acides carboxyliques en phase particulaire à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012 164
Figure 68 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 10 composés hydoxylés et acides carboxyliques en phase particulaire à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012 165
Figure 69 : Rétrotrajectoires arrivant sur le site de l'O3HP le 1er et le 2 juin 2012 entre 14 h et 8h..... 166
Figure 70 : Roses des vents de la campagne CharMEx du 12 Juillet au 5 Août 2013 168
Figure 71 : Evolutions temporelles (UTC) de la concentration massique des PM_{10} (mesure TEOM – données LSCE), des PM_1 (mesure TEOM-FDMS – données LSCE) et de la fraction organique dans les PM_1 (mesure ACSM – données LSCE) et les roses de vents pour les journées du 17 et 18 Juillet 2013, du 27 Juillet 2013 et du 31 Juillet au 2 Août 2013,..... 170

Figure 72 : Inter-comparaison des résultats en phase gazeuse pour la nopinone, pour la somme de la méthacroléine (MACR) et de la méthyl vinyl cétone (MVK), pour l'acide propanoïque et pour la 2-butanone quantifiés par PTR-TOF-MS (données Mines Douai) et par TD-GC/MS..... 184
Figure 73 : Inter-comparaison des résultats en phase gazeuse pour la méthyl vinyl cétone et 184
Figure 74 : Inter-comparaison des résultats en phase gazeuse pour 9 composés oxygénés quantifiés avec un système de cartouches DNPH (données Mines Douai) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013 185
Figure 75 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour l'acide oxalique, pour l'acide pinique et pour les méthyl-tétrols quantifiés par IC, GC/MS (données LCE-LGGE) et par TD-GC/MS 186
Figure 76 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour les acides glycolique, phtalique, malonique et tartrique quantifiés par UPLC/MS (données LCE-LGGE) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013 187
Figure 77 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour deux traceurs, l'acide 2-méthylglycérique et la MBTCA, quantifiés par GC/MS (données LCE-LGGE) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013 188
Figure 78 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour les acides malique et succinique quantifiés par UPLC/MS (données LCE-LGGE) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013 189
Figure 79 : Comparaison entre la réactivité totale d'OH mesurée par CRM (données LSCE), la réactivité d'OH calculée par Zannoni et al. (2016b) et celle calculée en tenant également compte du jeu de données généré par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, pendant l'été 2013..... 204
Figure 80 : Réactivité d'OH calculée à partir des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS en phase gazeuse au cours de la campagne ChArMEx, Cap, Corse, Été 2013..... 206
Figure 81 : Évolution temporelle de la réactivité d'OH pour les composés quantifiés par PTR-MS (données LSCE) et celle pour ceux quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne Canopée, mai-juin 2012..... 209
Figure 82 : Réactivité d'OH calculée à partir des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS en phase gazeuse au cours de la campagne Canopée, à l'O3HP, Mai-Juin 2012 210
Figure 83 : Evolutions temporelles (heures UTC) de la matière organique (OM) dans les $PM_{2,5}$ (mesures Sunset, données LSCE), de la somme totale des $PM_{2,5}$ quantifiées par TD-GC/MS, du ratio de ces deux mesures et de la quantité d'eau (LWC) dans les PM_{10} au cours de la campagne ChArMEx au Cap Corse pendant l'été 2013. 212
Figure 84 : Evolutions temporelles (heures UTC), au cours de la campagne ChArMEx au Cap Corse pendant l'été 2013, de la matière organique particulaire soluble (WSOM) (mesures PILS-TOC, données LSCE) dans les PM_1, de la somme totale des $PM_{2,5}$ quantifiées par TD-GC/MS et de la somme des $PM_{2,5}$

quantifiées par TD-GC/MS pour les composés dont la constante de Henry (H_A) est supérieure à 10^4. 214
Figure 85 : Composition de l'aérosol organique au Cap Corse au cours de la campagne ChArMEx déterminée à partir des données TD-GC/MS à l'échelle moléculaire..... 216
Figure 86 : Évolutions temporelles (UTC) de la concentration massique des $PM_{2,5}$ (mesures TEOM), de la concentration de la matière organique (OM) (analyses Sunset) et de la somme de tous les composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS en phase particulaire sur le site de l'O3HP au cours de la campagne Canopée en Mai-Juin 2012..... 217
Figure 87 : Composition de l'aérosol organique à l'O3HP tenant compte de l'ensemble des composés quantifiés par TD-GC/MS (gauche) et uniquement des composés oxygénés (droite) au cours de la campagne Canopée..... 218
Figure 88 : Évolution de la concentration des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS regroupés par famille chimique au cours de la campagne Canopée à l'O3HP en Mai-Juin 2012 219
Figure 89 : Évolutions temporelles du contenu en eau LWC dans les PM_{10} et du pH (calculés à partir du modèle Isorropia 2), de l'humidité relative (RH), de la température, de la fraction organique dans les PM_1 (données ACSM) et des coefficients de partage de 5 composés carbonylés au cours de la campagne CharMEx, au Cap Corse, Été 2013 228
Figure 90 : Évolutions temporelles du contenu en eau LWC dans les PM_{10} et du pH (calculés à partir du modèle Isorropia 2), de l'humidité relative (RH), de la température, de la fraction organique dans les PM_1 (données ACSM) et celles des coefficients de partage de 3 composés carbonylés et 3 composés hydroxylés au cours de la campagne CharMEx, au Cap Corse, Été 2013 229
Figure 91 : Corrélations entre le LWC en fonction du logarithme des coefficients de partage du diméthylglyoxal (à gauche) et du glycérol (à droite)..... 231
Figure 92 : Évolutions temporelles (heures UTC) de l'OC fossile, non fossile et l'OC totale 233
Figure 93 : Contribution estimée au carbone organique secondaire (COS) des différents précurseurs au cours de la campagne ChArMex, au Cap Corse, Été 2013 et origine des masses d'air pour trois périodes ciblées à partir des rétrotrajectoires calculées par Hysplit (simulation réalisée par Mines Douai, Michoud 2015)..... 236
Figure 94 : Contribution au carbone organique secondaire (COS) des différents précurseurs au cours de la campagne Canopée, sur le site de l'O3HP, en Mai-Juin 2012 242
Figure 95 : Évolutions temporelles des ratios H/C (haut) et O/C (bas) 244
Figure 96 : Corrélation entre les ratios H/C et O/C à partir des données AMS (LCE ; en rouge) et par TD-GC/MS (en bleu) au cours de la campagne ChArMEx – Comparaison avec données de la littérature (droite verte) (Chen et al., 20016) 245
Figure 97 : Corrélations entre le LV-OOA et la somme des acides di-carboxyliques quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, Été 2013..... 247

Figure 98 : Corrélations entre le LV-OOA et la somme des acides di et tri-carboxyliques quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne ChARMEx, au Cap Corse, Été 2013 248
Figure 99 : Corrélation entre les facteurs LV-OOA (gauche) ou SV-OOA (droite) (données ACSM, LSCE) et la somme des acides monocarboxyliques quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013 249
Figure 100 : Corrélations entre SV ou LV-OOA et la somme des aldéhydes et cétones sélectionnés quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx, Été 2013 250
Figure 101 : Variabilité horaire moyenne du nombre de particules (données CPC, LA), du BC (données Sunset, LSCE) et de l'humidité relative au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013. ... 252
Figure 102 : Corrélations entre le LV-OOA et la somme des acides di-carboxyliques quantifiés par TD-GC/MS 254
Figure 103 : Corrélations entre le LV-OOA et la somme des acides di et tri-carboxyliques quantifiés par TD-GC/MS en tenant compte uniquement des prélèvements pour lesquels la station est en couche limite atmosphérique 255
Figure 104 : Corrélations entre SV ou LV-OOA et la somme des aldéhydes et cétones sélectionnés quantifiés par TD-GC/MS en tenant compte de la dynamique atmosphérique au cours de la campagne ChArMEx, Été 2013..... 256

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Principales valeurs pour les polluants réglementés en France 31
Tableau 2 : Sources naturelles et anthropiques des aérosols primaires et secondaires : 38
Tableau 3 : Estimation des taux d'émissions (TgC/an) des COVB, à l'échelle globale, ... 51
Tableau 4 : Liste actualisée des traceurs de processus pour estimer les contributions des sources biogéniques et anthropiques à former de l'aérosol organique secondaire (à partir de Kleindienst et al., 2007 et références ci-après) 75
Tableau 5 : Facteurs multiplicatifs pour différents composés dans les conditions de la Méditerranée en été par rapport aux conditions troposphériques de l'Océan Pacifique (d'après Lelieveld, 2002) 84
Tableau 6 : Instruments déployés et paramètres mesurés au cours de l'ANR Canopée. 97
Tableau 7 : Instruments déployés et paramètres mesurés au cours du programme ChArMEx 100
Tableau 8 : Paramètres de la méthode de thermo-désorption (TD) 106
Tableau 9 : Paramètres de la méthode GC/MS 107
Tableau 10 : Substituts utilisés pour l'étalonnage interne 119
Tableau 11 : Protocoles d'analyse pour les composés carbonylés en phase gazeuse et particulaire selon l'ancienne et la nouvelle méthodologie. *En vert, modifications apportées.* 122
Tableau 12 : Protocoles d'analyse pour les composés hydroxylés en phase gazeuse et particulaire selon l'ancienne et la nouvelle méthodologie. *En vert, modifications apportées.* 124
Tableau 13 : Répartition des analyses de la campagne de mesure Canopée et étalonnages associés. Les dates notées en gras sur le tableau représentent les périodes d'analyses pour les échantillons. Les lignes notées « Étalons » correspondent aux dates auxquelles les étalonnages ont été passés 128
Tableau 14 : Fragments caractéristiques en spectrométrie de masse selon le type d'ionisation pour les composés dérivatisés à la PFBHA ou à la MTBSTFA. *MMD : Masse Molaire Dérivatisée* (g/mol) 130
Tableau 15 : Contribution de l'incertitude élargie à la concentration finale pour les composés quantifiés 137
Tableau 16 : Conditions météorologiques et paramètres environnementaux 141
Tableau 17 : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée. 147
Tableau 18 : Conditions météorologiques et paramètres environnementaux enregistrés 168
Tableau 19 : Concentrations massiques ($\mu g/m^3$) au cours de la campagne ChArMEx 169
Tableau 20 : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx 173
Tableau 21 : Caractéristiques et résultats des deux campagnes de terrain Canopée et ChArMEx 195
Tableau 22 : Composés utilisés pour la détermination de la réactivité d'OH calculée (adapté de Zannoni (2015)) 202
Tableau 23 : Constantes k_{i+OH} utilisées pour la détermination de la réactivité d'OH calculée 203

Tableau 24 : Constantes k_{i+OH} utilisées pour la détermination de la réactivité d'OH calculée..... 207
Tableau 25 : Récapitulatif des composés et des constantes k_{i+OH} pour les composés 209
Tableau 26 : Coefficients de partage expérimentaux $K_{p,i}$ ($m^3/\mu g$) déterminés dans le cadre des campagnes ChArMEx et Canopée, comparés à ceux obtenus dans le cadre d'un précédent travail de thèse (Champs de Citrons et EuPhoRe) (Rossignol et al., 2016) ainsi qu'à des coefficients théoriques estimés par des méthodes de contribution de groupe..... 223
Tableau 27 : Traceurs utilisés pour la détermination de la contribution de plusieurs précurseurs au carbone organique secondaire au Cap Corse et fractions massiques déterminées à partir des données en chambre de simulation 234
Tableau 28 : Traceurs utilisés pour la détermination de la contribution de différents précurseurs au carbone organique secondaire à l'O3HP et fractions massiques déterminées à partir des données en chambre de simulation 241
Tableau 29 : Récapitulatif des coefficients de corrélation obtenus entre le facteur LV-OOA (données ACSM, LSCE) 247
Tableau 30 : Récapitulatif des composés sélectionnés parmi les aldéhydes et des cétones..... 249
Tableau 31 : Récapitulatif des coefficients de corrélation obtenus entre le facteur SV-OOA ou LV-OOA 251
Tableau 32 : Classification des prélèvements en fonction de la couche atmosphérique influençant la station : couche limite atmosphérique ou troposphère libre, au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, Été 2013 253
Tableau 33 : Récapitulatif des coefficients de corrélation obtenus entre le facteur LV-OOA (données ACSM, LSCE) 254
Tableau 34 : Récapitulatif des coefficients de corrélation obtenus entre le facteur SV-OOA ou LV-OOA 256

Abréviations

ACSM : Aerosol Chemical Speciation Monitor

AMS : Aerosol Mass Spectrometer

AOP : Aérosol Organique Primaire

AOPO : Aérosol Organique Primaire Oxydé

AOS : Aérosol Organique Secondaire

APCI : Atmospheric Pression Chemical Ionization

APS : Aerosol Particle Sizer

BC : Black Carbon (en français, carbone suie)

BSTFA : *N,O*-bis(trimethylsylil)-trifluoroacetamide

BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène

ChArMEx : the Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment

CI : Chemical Ionization (Ionisation Chimique, en français)

COS : Carbone Organique Secondaire

COV : Composé Organique Volatil

COVA : Composé Organique Volatil Anthropique

COVB : Composé Organique Volatil Biogénique

COVNM : Composé Organique Volatil Non Méthanique

COSV : Composé Organique Semi-Volatil

COVO : Composé Organique Volatil Oxygéné

CMB : Chemical Mass Balance

CCN : Cloud Condensation Nuclei

CPC : Condensation Particle Counter

DMA : Differential Mobility Analyser

DNPH : 2,4-DiNitroPhénylHydrazine

EC : Elementary Carbon (en français, carbone élémentaire)

EI : Electronic Impact (Impact Électronique, en français)

ESI : ElectroSpray Ionization

FDMS : Filter Dynamic Measurements System

FID : Flame Ionization Detector

GC : Gas Chromatography

HAP : Hydrocarbures Polycycliques Aromatiques

HOA : Hydrocarbon like Organic Aerosol

HPLC : High Performance Liquid Chromatography

IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change (GIEC, en français)

LAURE : Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie

LC : Liquid Chromatography

LV-OOA : Low Volatility-Oxygenated Organic Carbon

LWC : Liquid Water Content

MAAP : Multi-Angle Absorption Photometer

MISTRAL : Mediterranean Integrated STudies at Regional and Local Scales

MS : Mass Spectrometer

MTBSTFA : *N*-*tert*-Butyldimethylsilyl-*N*-methyltrifluoroacetamide

NIST : National Institute of Standards and Technology

OC : Organic Carbon (en français, carbone organique)

OHP: Observatoire de Haute Provence

O3HP: Oak Observatory at OHP

OOA : Oxygenated Organic Carbon

PAN : PeroxyAcyl Nitrates (nitrate de peroxyacétyle, en français)

PAR : Photosynthetically Active Radiation (en français : Rayonnement Photosynthétiquement Actif)

PCA : Principal Component Analysis

PCB : PolyChloroBiphényles

PCDD : PolyChloroDibenzo-p-Dioxines

PFBHA : *O*-(2,3,4,5,6-PentaFluoroBenzyl)HydroxylAmine

PILS : Particle Into Liquid Sampler

PM : Particulate Matter

PMF : Positive Matrix Factorization

PTR : Proton Transfer Reaction

PUF : Poly Urethane Foam (en français, mousse polyuréthane)

QTOF : Quadripôle – Time Of Flight

SCI channel : Stabilization Criegee Intermediate channel

SFE : Supercritical Fluid Extraction

SMPS : Scanning Mobility Particle Sizer

SOP : Special/Short Observation Period

SV-OOA : Semi-Volatility-Oxygenated Organic Carbon

TAG : Thermo-desorption Aerosol

t-BDMCS ou **t-BDMSCl** : *tert*-Butyldimethylchlorosilane

t-BDMS : *tert*-Butyldimethylsiloxy

TD : Thermo-Désorption

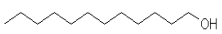
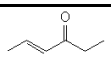
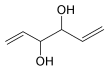
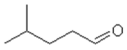
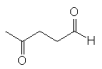
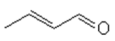
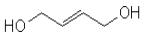
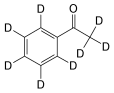
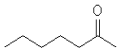
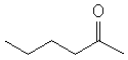
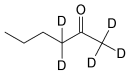
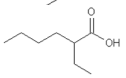
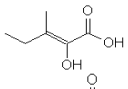
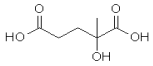
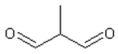
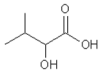
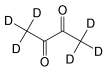
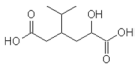
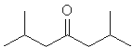
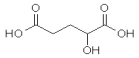
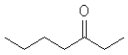
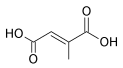
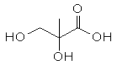
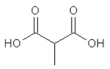
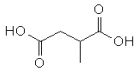
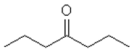
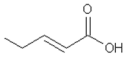
TEOM : Tapered Element Oscillating Monitor

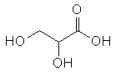
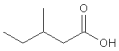
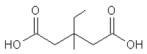
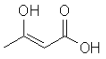
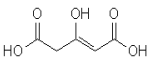
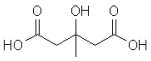
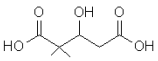
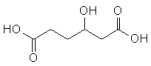
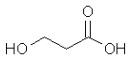
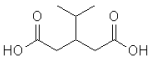
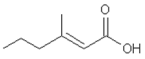
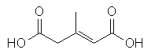
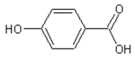
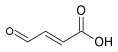
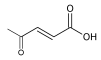
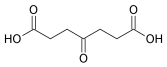
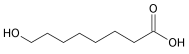
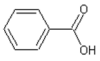
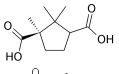
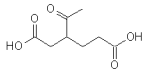
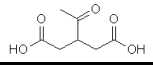
TOC : Total Organic Carbon

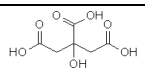
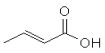
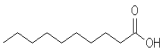
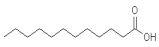
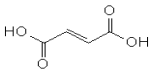
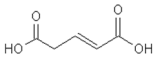
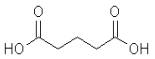
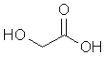
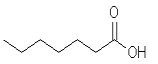
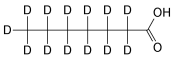
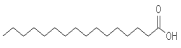
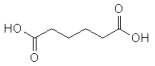
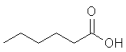
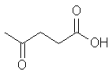
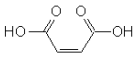
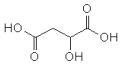
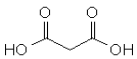
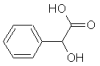
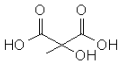
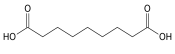
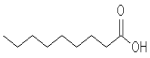
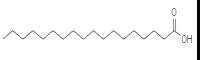
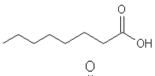
TOF : Time Of Flight

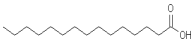
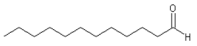
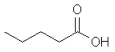
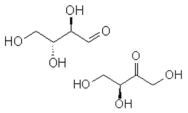
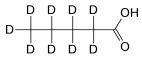
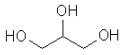
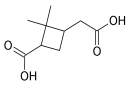
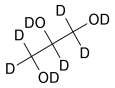
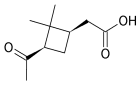
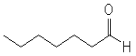
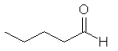
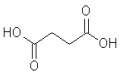
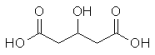
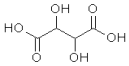
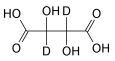
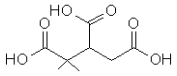
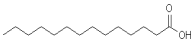
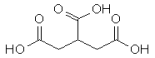
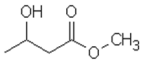
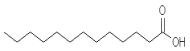
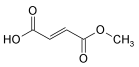
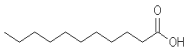
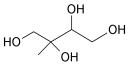
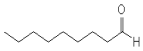
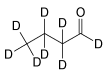
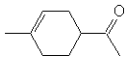
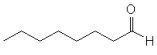
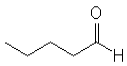
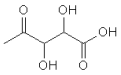
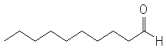
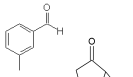
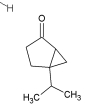
WSOC : Water Soluble Organic Carbon

Liste des structures

Nom	Structure	Nom	Structure
1-Dodécanol		4-Hexen-3-one	
1,5-Hexadiène-3,4-diol		4-Méthylpentanal	
2-Butanone (= Méthyl Éthyl Cétone)		4-Oxopentanal	
2-Buténal (= Crotonaldéhyde)		5-Hexen-3-one	
2-Butene-1,4-diol		Acétone	
2-Éthylbutanal		Acétophénone	
2-Furaldéhyde		Acétophénone-d8	
2-Heptanone			
2-Hexanone		Acide 1,2-Benzènedicarboxylique (= Acide Phtalique)	
2-Hexanone-d5		Acide 2-Éthylbutyrique	
2-Hydroxypropanal (= Glycolaldéhyde)		Acide 2-Éthylhexanoïque	
2-Hydroxy-3-Méthyl-2-pentenoïque		Acide 2-Hydroxy-2-méthylglutarique	
2-Méthylbutanal		Acide 2-Hydroxy-2- méthylpropanoïque	
2-Méthylfurane		Acide 2-Hydroxy-2-propenoïque	
2-Méthylpropanedial		Acide 2-Hydroxy-3-méthylbutanoïque	
2,3-Butanedione-d6		Acide 2-Hydroxy-4-isopropyl- hexanedioïque	
2,6-Diméthyl-4-heptanone		Acide 2-Hydroxyglutarique	
3-Heptanone (= Di-éthyl Cétone)		Acide 2-Méthyl-2-butenedioïque	
3-Méthyl-2-butanone		Acide 2-Méthyl-2-buténoïque (= Acide Angélique)	
3-Méthyl-2-buténal		Acide 2-Méthylglycérique (= 2-MGA)	
3-Méthylbutanal-d2		Acide 2-Méthylmalonique (= Acide Méthylmuconique)	
3-Méthylfurane		Acide 2-Méthylpropanoïque	
3-Pentanone		Acide 2-Méthylsuccinique	
4-Heptanone		Acide 2-Pentenoïque	

Nom	Structure
Acide 2-Propenoïque (= Acide acrylique)	
Acide 2,3-Dihydroxybutanoïque	
Acide 2,3-Dihydroxypropanoïque (= Acide Glycérique)	
Acide 3-Éthylbutyrique	
Acide 3-Éthyl-3-méthylglutarique	
Acide 3-Hydroxy-2-butenoïque	
Acide 3-Hydroxy-2-pentenedioïque	
Acide 3-Hydroxy-3-méthylglutarique	
Acide 3-Hydroxy-4,4-diméthylglutarique	
Acide 3-Hydroxyhexanedioïque	
Acide 3-Hydroxypropanoïque	
Acide 3-Isopropyl-pentanedioïque	
Acide 3-Méthyl-2-hexenoïque	
Acide 3-Méthyl-2-pentenedioïque	
Acide 3-Méthylbutanoïque	
Acide 3,3-dihydroxy-2-butanone	
Acide 4-Hydroxybenzoïque	
Acide 4-Oxo-2-buténoïque	
Acide 4-Oxo-2-pentenoïque	
Acide 4-Oxoheptanedioïque	
Acide 8-Hydroxyoctanoïque	
Acide Benzoïque	
Acide Butanoïque	
Acide Camphorique	
Acide Cétolimonique	
Acide Cétonorlimonique	

Nom	Structure
Acide Citrique	
Acide Crotonique	
Acide Décanoïque	
Acide Dodécanoïque	
Acide Fumarique	
Acide Glutaconique	
Acide Glutarique (= Acide Pentanedioïque)	
Acide Glycolique	
Acide Glyoxilique	
Acide Heptanoïque	
Acide Heptanoïque-d13	
Acide Hexadécanoïque (= Acide Palmitique)	
Acide Hexanedioïque (= Acide Adipique)	
Acide Hexanoïque	
Acide Lévulinique	
Acide Maléique	
Acide Malique	
Acide Malonique (= Acide Propanedioïque)	
Acide Mandélique	
Acide Méthacrylique	
Acide Méthyltartronique	
Acide Nonanedioïque (= Acide Azélaïque)	
Acide Nonanoïque	
Acide Octadécanoïque (= Acide Stéarique)	
Acide Octanoïque	
Acide Oxalique	

Nom	Structure	Nom	Structure
Acide Pentadécanoïque		Dodécanal	
Acide Pentanoïque		Erythrose ou Erythruose	
Acide Pentanoïque-d9		Glycérol (= 1,2,3-Trihydroxy-propane)	
Acide Pinique		Glycérol-d8	
Acide cis-Pinonique		Glyoxal	
Acide Propanoïque		Heptanal	
Acide Pyruvique		Hexanal	
Acide Succinique (= Acide Butanedioïque)		HGA (= Acide 3-Hydroxyglutarique)	
Acide Tartrique		Hydroxyacétone	
Acide Tartrique-d2		MBTCA (= Acide 3-Méthyl-1,2,3-tricarboxylique)	
Acide Tétradécanoïque		Méthacroléine	
Acide Tricarballylique		Méthyl-3-hydroxybutanoate	
Acide Tridécanoïque		mono-Méthylfumarate	
Acide Undécanoïque		Méthylglyoxal	
Acroléine (= 1-Propénal)		Méthylpropanal	
Benzaldéhyde		2-méthylerythritol et 2-méthylthreitol	
Benzaldéhyde-d6		Méthyl Vinyl Cétone (= 3-Buten-2-one)	
Butanal		Nonanal	
Butanal-d8		Nopinone	
Cétolimonène		Octanal	
Cyclohexanone		Pentanal	
DHOPA (= Acide 4-Oxo-2,3-dihydroxypentanoïque)		Propanal	
Décanal		m-Tolualdéhyde	
Diméthylglyoxal		Sabinacétone	

Introduction générale

Dès le XVII^{ème} siècle, les écrits de John Evelyn en 1661 pour la ville de Londres et un siècle plus tard, ceux de Le Bègue de Presles en 1763 pour la ville de Paris relatent la présence d'un épais brouillard de fumée. Celui-ci est lié à l'utilisation intensive du charbon pour le chauffage et l'industrie qui entraine l'émission de particules que Le Bègue de Presles décrit comme des « corpuscules [...] que leur poids empêche de s'élever fort haut ». Le lien entre ces épais brouillards et les impacts sanitaires qu'ils engendrent est très rapidement établi.

Depuis, de nombreuses études ont mis en évidence l'impact de la qualité de l'air sur la santé humaine avec 48 000 décès par an en France mais aussi sur le climat, les écosystèmes ou le bâti. Ces multiples impacts engendrent également un coût économique estimé à 97 milliards d'euros pour la France dans un rapport du Sénat de juillet 2015.

En France, en 1996, la loi LAURE (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie) rend obligatoire la surveillance de la qualité de l'air par l'État. Des directives européennes imposent des valeurs réglementaires à ne pas dépasser pour plusieurs polluants de l'air dont les particules fines. Dans ce contexte, la pollution aux « particules fines » a suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années en raison de nombreux épisodes de dépassement des valeurs limites. Ces particules en suspension dans l'atmosphère ou « aérosols » sont de taille et de nature variées. Leur composition chimique est très variable selon le type de sources, naturelles ou anthropiques, à l'origine de leur formation. Si dans les écrits de John Evelyn ou de Le Bègue de Presles, les particules décrites sont directement émises par des sources dites « primaires », il existe également dans l'atmosphère des processus chimiques à l'origine de particules « secondaires ». Ces processus de formation sont initiés par des réactions d'oxydation des composés organiques volatils gazeux (COV), précurseurs de l'aérosol organique secondaire ou « AOS ».

D'un environnement à l'autre, l'AOS peut représenter entre 70 et 85 % de l'aérosol organique (Spracklen et al., 2011). Le manque de connaissances sur la contribution de chaque type de source à former des particules et donc l'AOS, sur les précurseurs à l'origine de l'AOS, sur sa composition chimique à l'échelle moléculaire et sur son évolution dans l'atmosphère sont d'importantes sources d'incertitudes pour déterminer la concentration globale en AOS, sous-estimée par les modèles atmosphériques (Hallquist et al., 2009).

L'objectif de ce travail de thèse est ainsi d'identifier à l'échelle moléculaire les composés constitutifs de l'AOS, de documenter les modes de formation et d'évolution de l'AOS et d'évaluer la fraction d'AOS issue des sources naturelles et celle issue des sources anthropiques. Pour mener à bien ce travail de thèse, le bassin méditerranéen apparait comme une zone d'étude particulièrement intéressante pour documenter ces problématiques. La photochimie très active de la région et la présence de sources biogéniques et anthropiques très intenses favorisent la formation de polluants secondaires tels que

l'AOS. Deux études de terrain, dans le cadre des programmes Canopée et ChArMEx, se sont ainsi déroulées afin de déterminer la composition chimique à l'échelle moléculaire de l'AOS, à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire. La méthodologie de prélèvements et d'analyse par TD-GC/MS mise en œuvre pendant les campagnes de terrain a été développée dans le cadre d'un précédent travail de thèse (Rossignol, 2012).

Ce travail de thèse s'organise en quatre chapitres :

- Le premier chapitre présente le contexte scientifique dans lequel s'inscrit cette étude en détaillant principalement l'état actuel des connaissances sur les voies de formation de l'AOS ainsi que les techniques d'analyses existantes. Une partie s'attache également à présenter les caractéristiques du bassin méditerranéen qui en font un lieu d'étude particulièrement intéressant pour les chimistes de l'atmosphère. De cet état de l'art découle les questionnements scientifiques à la base de l'étude et la stratégie alors mise en place pour tenter d'y répondre.

- Le deuxième chapitre s'intéresse à la méthodologie déployée tout au long de ce travail de thèse. Une première partie présente les deux sites d'étude et une seconde les caractéristiques techniques et les optimisations apportées à la méthode de prélèvements et d'analyse par TD-GC/MS. Une dernière partie s'assure de la qualité et de la validité des résultats alors obtenus.

- Dans un troisième chapitre, une description globale des campagnes et de l'ensemble des résultats obtenus à l'échelle moléculaire est présentée pour chaque campagne de mesures. Une synthèse générale permet de confronter les données recueillies d'un site à l'autre.

- La discussion des résultats est réalisée dans le dernier chapitre de ce manuscrit. L'objectif est de présenter l'apport d'un tel jeu de données par rapport à différentes thématiques à savoir la réactivité d'OH pour les composés gazeux, la composition chimique des PM sur deux sites en Méditerranée, la détermination des coefficients de partage théoriques et expérimentaux pour les composés présents dans les deux phases, la détermination de la contribution de certains précurseurs à former de l'AOS et la recherche de corrélation entre les facteurs issus du traitement statistique des données ACSM et les composés quantifiés par TD-GC/MS.

Un bilan critique de la méthodologie utilisée ainsi que des perspectives sont proposées pour conclure ce travail.

Chapitre 1 :

L'aérosol organique dans le bassin méditerranéen

I. L'aérosol organique, acteur majeur dans l'atmosphère terrestre

I.1. L'atmosphère, un milieu complexe

L'atmosphère terrestre (Figure 1) est une enveloppe gazeuse dont l'épaisseur varie entre 350 et 850 km selon l'activité solaire. Elle permet de protéger la surface de la Terre en filtrant la fraction la plus énergétique du spectre solaire et en maintenant par effet de serre une température moyenne de 15 °C à sa surface. Sa composition chimique joue un rôle clé dans le développement et l'évolution de la biodiversité terrestre, permettant la vie aérobie (en procurant du dioxygène) et la photosynthèse (en procurant du dioxyde de carbone).

Figure 1 : Terre vue de l'espace, l'atmosphère est la fine couche bleue présente à la surface de Terre (Source : NASA)

I.1.a. Structure

L'atmosphère terrestre est composée de différentes couches (Figure 2) qui sont caractérisées par des changements de signe dans la variation de la température en fonction de l'altitude. Chaque couche possède une composition et des propriétés intrinsèques.

La troposphère concentre, à elle seule, 90 % de la masse de l'atmosphère (Monks, 2005). Couche dans laquelle nous vivons, elle est de fait la couche atmosphérique où les principaux échanges de matière et d'énergie avec la surface terrestre ont lieu. La troposphère peut être divisée en deux sous couches :

- la couche limite atmosphérique dont l'épaisseur varie de quelques centaines de mètres à quelques kilomètres (en fonction des conditions climatiques, du type de sol, etc.) et qui est directement soumise à l'influence de la surface de la Terre à l'échelle de la journée
- la troposphère libre

La rapide diminution de pression et la diminution de la température avec l'altitude favorisent les mouvements verticaux des masses d'air (cellule de convection) au-dessus des continents (Raes et al., 2000). La couche limite atmosphérique présente ainsi une certaine instabilité, favorisée par les reliefs

terrestres. Au-dessus de 1 km d'altitude, la diminution de la pression se fait plus lentement favorisant des régimes de masses d'air plus stables. Du fait de cette dynamique atmosphérique, les échanges entre la couche limite et la troposphère libre sont fortement restreints.

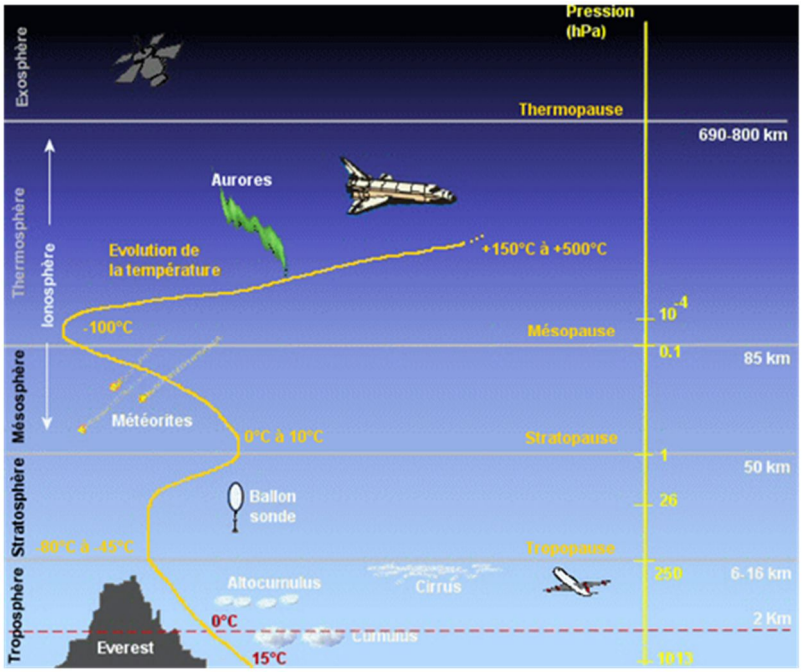


Figure 2 : Structure verticale de l'atmosphère terrestre
(Source : Météo Belgique)

La stratosphère est caractérisée dans sa partie basse par un gradient de température constant puis d'une ré-augmentation de ce gradient dans la haute stratosphère. Cette structure thermique verticale s'explique par l'absorption par l'ozone stratosphérique des rayonnements solaires ultraviolets. Cette structure thermique (du fait de la ré-augmentation de température) empêche tout mouvement vertical des masses d'air de la troposphère vers la stratosphère, limitant ainsi à la troposphère, la majorité des phénomènes météorologiques notamment la formation de nuages.

I.1.b. Composition chimique

L'atmosphère terrestre est caractérisée majoritairement par la présence de trois gaz, le diazote (N_2, 78 %), le dioxygène (O_2, 21 %) et l'Argon (Ar, < 1 %), mais également par d'autres gaz à l'état de trace, d'eau et de particules en suspension dans un milieu gazeux (aérosol). Les espèces chimiques qui sont présentes en quantité très faible, jouent un rôle déterminant sur la qualité de l'air et dans les processus de chimie atmosphérique.

L'atmosphère présente un caractère dynamique qui se traduit notamment par une variabilité temporelle et spatiale de sa composition chimique à l'échelle moléculaire.

Des échanges de matière, impliquant des processus physiques et chimiques, entre l'atmosphère et les réservoirs terrestres via la végétation, les organismes vivants (biosphère), les océans (hydrosphère) et la surface (lithosphère) ont lieu continuellement (Arneth et al., 2010; Fowler et al., 2009). Ces interfaces entre les différents réservoirs terrestres sont le lieu d'émissions/de formations ainsi que de dépôts des composés présents dans l'atmosphère, ces processus influençant fortement la composition de l'atmosphère (Arneth et al., 2010).

Au cours du transport des masses d'air, des réactions de chimie en phase homogène ou hétérogène et/ou des réactions photochimiques entrainent la modification des propriétés physiques et chimiques du composé initialement émis influençant son temps de vie atmosphérique.

Le temps de vie atmosphérique est défini comme le temps nécessaire pour que la concentration initiale du composé considéré soit divisée par e (dans un système sans réapprovisionnement du composé). Le temps de vie d'un composé peut varier de moins d'une seconde à plusieurs années. À ce temps de vie est liée la notion d'échelle spatiale : un composé au temps de vie court voyage sur de plus courtes distances (de l'ordre du cm par exemple pour le radical OH dont le temps de vie est d'une seconde) alors qu'un composé dont le temps de vie est plus long, a des caractéristiques spatiales plus conséquentes, à l'échelle d'un continent par exemple (le CH_4 dont le temps de vie est de 10 ans a une concentration atmosphérique globalement uniforme sur Terre).

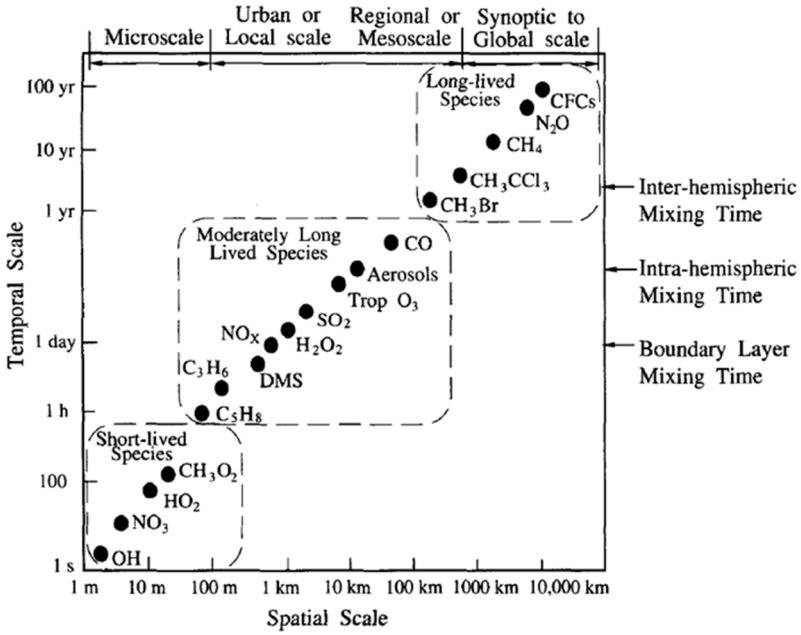


Figure 3 : Temps de vie et échelle spatiale pour certains composés atmosphériques (Seinfield et Pandis, 2006)

Les composés émis, les conditions climatiques (température, pression, photochimie, quantités d'oxydants disponibles, etc.) et la dynamique des masses d'air (transport longue distance, mouvements verticaux, phénomènes de dépôts, etc.) sont autant de variables qui influent sur la composition

chimique de l'atmosphère pour un instant t en un lieu donné et sont autant de paramètres à prendre en compte pour la modélisation des processus atmosphériques en vue de prévoir le climat.

Cette variabilité temporelle et spatiale (Figure 3) est un facteur de complexité dans la compréhension des mécanismes atmosphériques dont le but est d'identifier la part de composés primaires (émis directement dans l'atmosphère) de celle des composés secondaires (formés *in situ* suite à des transformations chimiques).

I.1.c. Surveillance de la qualité de l'air

Au fil des ères géologiques, l'atmosphère a vu sa composition évoluer. Elle est ainsi passée d'une atmosphère à l'origine réductrice à une atmosphère oxydante permettant le développement de la vie sur Terre. L'évolution lente de sa composition chimique pendant des milliers d'années s'est accélérée sur le dernier siècle, notamment avec la première Révolution Industrielle, et plus spécifiquement au cours des dernières décennies, avec le développement des activités humaines, l'accroissement démographique et l'intensification de l'urbanisation.

À la fin des années 60, le Conseil de l'Europe définit qu'il y a pollution de l'air « lorsque la présence d'une substance étrangère ou une variation importante dans la proportion de ses constituants est susceptible de provoquer un effet nuisible compte tenu des connaissances scientifiques du moment ou de créer une gêne ».

L'observation des phénomènes de pollution et la volonté d'en comprendre les mécanismes physico-chimiques ont permis la modernisation d'outils de lutte contre la pollution. La mise en place de ces outils est encadrée, en France, par la loi LAURE (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Énergie, 1996). Est alors reconnu à chaque homme « le droit de respirer un air qui ne nuise pas à sa santé et d'en connaître précisément la qualité ». Cette loi rend ainsi obligatoire la définition d'objectifs de qualité et l'information au public.

Le Tableau 1 présente les principales valeurs réglementaires pour plusieurs polluants. Les valeurs présentées sont définies par les directives européennes 2004/107/CE et 2008/50/CE (Commission Européenne, 2004, 2008) et transposées en loi française dans le Code de l'Environnement, articles R-221-1 à R-221-3. Pour permettre une protection efficace de la santé humaine et de l'environnement, l'objectif de qualité correspond au niveau à atteindre à long terme et à maintenir. Il se différencie de la valeur limite qui est le niveau à atteindre dans un délai donné et à ne pas dépasser. La valeur cible est un niveau à atteindre dans la mesure du possible dans un délai donné. Le seuil d'information et de recommandation est le niveau au-delà duquel l'exposition de courte durée présente un risque pour un groupe de personnes sensibles alors que le seuil d'alerte est la concentration pour laquelle le risque est

avéré pour l'ensemble de la population entrainant dans les deux cas, la mise en place de mesures d'urgence définies par l'arrêté du 7 avril 2016 modifié.

Tableau 1 : Principales valeurs pour les polluants réglementés en France

Polluants réglementés	Objectif de qualité (µg/m³)	Valeur limite ou *Valeur cible** (µg/m³)	Seuil d'information et de recommandation (µg/m³)	Seuil d'alerte (µg/m³)
SO_2	50 [a]	125 [b]	300 [c]	500 [c]
NO_2	40 [a]	40 [a]	200 [c]	400 [c]
O_3	120 [d]	120 [d]	180 [c]	240 [c]
PM_{10}	30 [a]	50 [b]	50 [b]	80 [b]
$PM_{2,5}$	10 [a]	25 [a]	-	-
Métaux lourds dans les PM_{10}	0,25 [a]	0,5 [a] (Pb)/*0,006* [a] (As) *0,005* [a] (Cd)/*0,02* [a] (Ni)	-	-
Benzène	2 [a]	5 [a]	-	-
Benzo[a]pyrène	-	*0,001* [e]	-	-
CO	-	10 000 [f]	-	-

[a] moyenne annuelle ; [b] moyenne journalière ; [c] moyenne horaire ; [d] maximum journalier de la moyenne sur 8 h pendant un an ; [e] en moyenne annuelle du contenu total de la fraction PM_{10} ; [f] maximum journalier de la moyenne glissante sur 8 h.
* à compter de 2013 ;

Lors du dépassement d'une valeur limite, l'élaboration d'un PPA (Plan de Protection de l'Atmosphère) est requise pour la zone impactée. Il permet de définir les objectifs et les mesures permettant de ramener les concentrations en polluants atmosphériques à un niveau inférieur aux valeurs limites réglementaires en rassemblant notamment les informations nécessaires à l'inventaire et à l'évaluation de la qualité de l'air de la zone considérée. Au niveau national, le PNSE3 (Plan National Santé Environnement) a pour objectif d'établir une feuille de route gouvernementale pour réduire l'impact des altérations de l'environnement sur la santé. Ce plan est au croisement de plusieurs politiques publiques existantes notamment le PREPA ou Plan de Réduction des Émissions des Polluants Atmosphériques.

Une catégorie de polluants sur laquelle une attention particulière a été portée, notamment les dernières années, est celle des particules atmosphériques, notées dans le Tableau 1 PM_{10} et $PM_{2,5}$ (PM pour Particulate Matter, le nombre en indice indiquant le diamètre aérodynamique inférieur respectivement à 10 ou 2,5 microns). Des dépassements de seuil pour les PM_{10} et $PM_{2,5}$ ont été observés de 2007 à 2010 entraînant l'ouverture par la Commission Européenne d'une procédure de contentieux, encore en cours pour 11 zones en France et pouvant être à l'origine de lourdes pénalités financières.

D'après le bilan de la qualité de l'air en France en 2014 (Commissariat Général au Développement Durable, Septembre 2015), les émissions de PM_{10} et de $PM_{2,5}$ ont diminué respectivement de 35 % et 42 % depuis 2000. En 2014, selon le type de station considéré (station de fond urbain ou de type trafic routier), les concentrations annuelles de PM_{10} varient de 19 à 24 $\mu g/m^3$ et celles des $PM_{2,5}$ de 12 à 14 $\mu g/m^3$. Néanmoins, des dépassements de seuils sont encore observés pour certaines zones et aux abords du trafic routier. La France a également connu des épisodes persistants de pollution aux particules ces dernières années en zone urbaine. Ces épisodes surviennent généralement en hiver avec l'émission de polluants primaires (en lien avec l'allumage des systèmes de chauffage) et au printemps avec la formation de polluants secondaires (en lien avec les activités agricoles). Pour mettre en place des politiques efficaces de réduction notamment pour les PM, il est nécessaire de connaître les sources à l'origine de ces polluants et de dissocier la part des polluants primaires de celle des secondaires. La compréhension des mécanismes de formation notamment pour les processus secondaires est donc fondamentale.

I.2. L'aérosol atmosphérique

I.2.a. Généralités

L'expression « aérosol » désigne des particules liquides ou solides en suspension dans l'atmosphère. Dans cette définition, ne sont pas pris en compte les gouttelettes d'eau nuageuses et les cristaux de glace (hydrométéores) composant la phase aqueuse. À l'origine, l'appellation « aérosol » désigne un système colloïdal renvoyant à la fois à la phase particulaire et à la phase gazeuse, l'utilisation de ce terme désignant donc un composé dans l'une et/ou dans l'autre phase. Néanmoins, en chimie de l'atmosphère, par abus de langage, le terme « aérosol » désigne généralement la phase condensée (Fuzzi et al., 2006). Dans ce manuscrit, les particules en suspension dans l'air sont indifféremment désignées sous le terme de « particule » ou d'« aérosol ».

Les aérosols peuvent être classés selon leur taille avec la désignation PM déjà présentée dans la première partie de ce chapitre (voir p.32). Les particules peuvent varier de 2 nm à 100 µm, la limite inférieure n'étant pas définie avec précision : à partir de quel diamètre considère-t-on qu'un cluster de molécules est une particule ? En ce qui concerne la limite supérieure, celle-ci correspond à des particules telles que de fines gouttelettes ou des grains de sable qui ne restent pas longtemps en suspension dans l'atmosphère et retombent rapidement au sol. En chimie et physique de l'atmosphère, les particules ayant des impacts et présentant un intérêt pour les scientifiques sont celles dont le diamètre est compris entre 2 nm et 40 µm (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000).

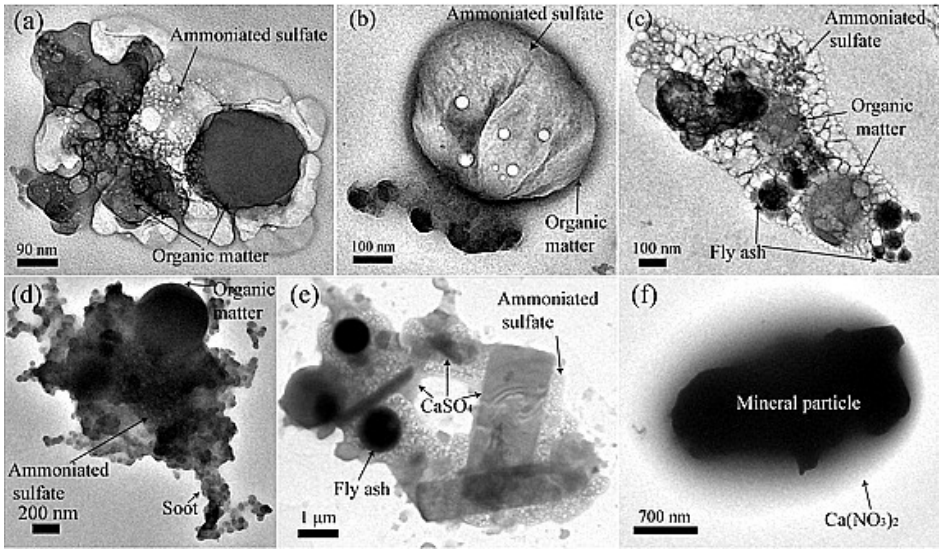


Figure 4 : Particules en mélange interne au microscope électronique en transmission : (a) et (b) mélange de matière organique et de $(NH_4)_2SO_4$; (c) mélange de matière organique, de $(NH_4)_2SO_4$ et de cendres ; (d) mélange de matière organique, de $(NH_4)_2SO_4$ et de suie ; (e) mélange de $(NH_4)_2SO_4$, de $CaSO_4$ et de cendres ; (f) particule minérale enrobée de $Ca(NO_3)_2$ (Li et al., 2011)

De façon classique, l'utilisation du terme « diamètre » sous-entend « diamètre géométrique » et suppose ainsi une forme sphérique aux particules ce qui n'est en réalité pas le cas, celles-ci présentant des formes variées (Li et al., 2011; Wilson et al., 2002) (Figure 4). En pratique, les diamètres des particules non sphériques sont exprimés en équivalent du diamètre géométrique. En physique des aérosols, plusieurs diamètres définissent les propriétés des particules en fonction de leur masse, de leur volume, etc. Dans ce manuscrit et notamment pour la dénomination « PM », le diamètre considéré est celui dit aérodynamique pour lequel les particules non sphériques possèdent les mêmes propriétés de déplacement (vitesse) dans l'air qu'une particule sphérique de densité 1 g/cm^3. Ce diamètre est utilisé notamment pour déterminer les différentes zones de dépôt des particules dans les voies respiratoires chez l'homme (voir le paragraphe Impacts des aérosols, p.39).

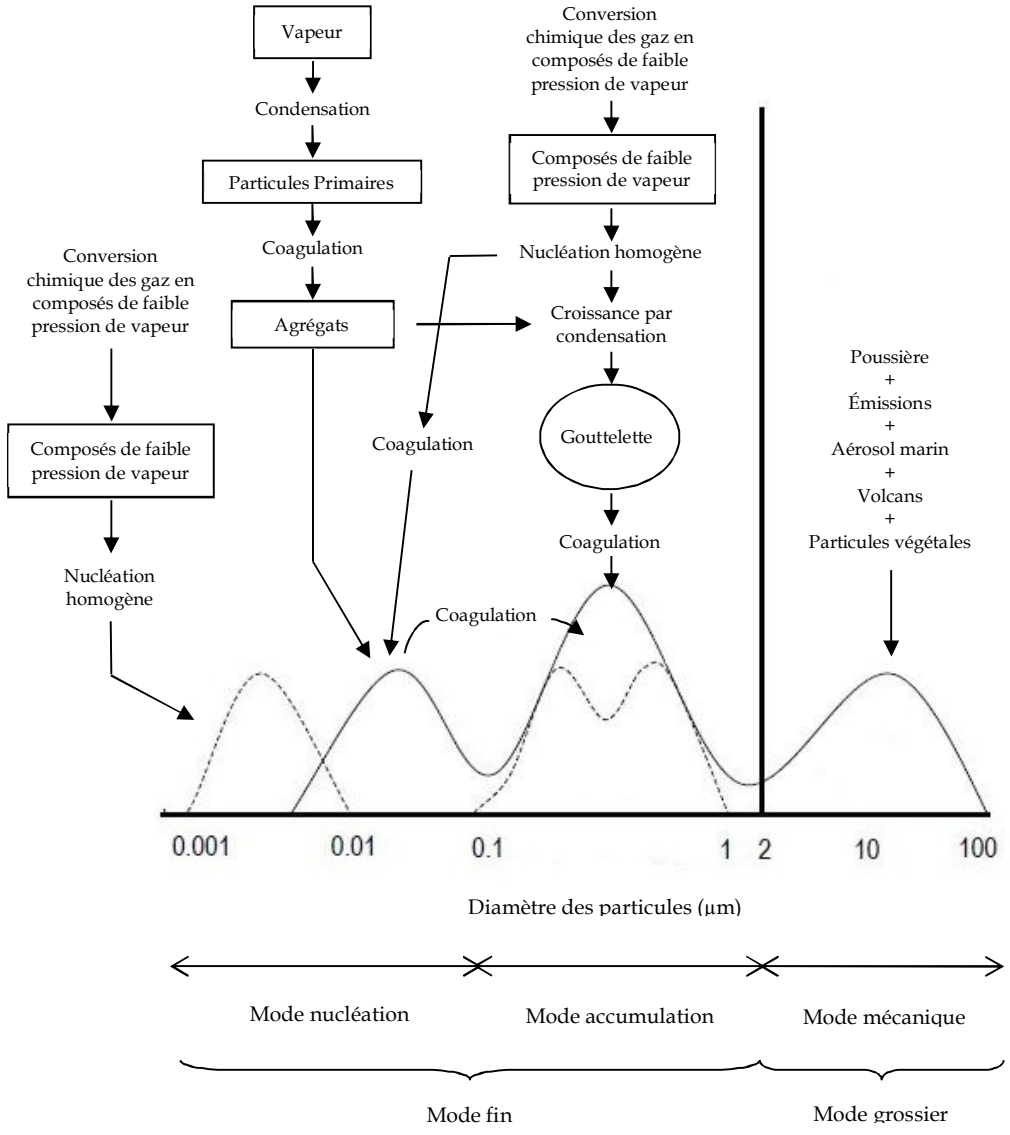


Figure 5 : Les différents modes de l'aérosol, l'axe vertical représentant n'importe quelle distribution de l'aérosol (nombre, masse, surface, volume) (d'après Finlayson-Pitts et Pitts, 2000)

I.2.b. Origines des particules, sources et puits

Les particules, qu'elles soient d'origine naturelle ou anthropique, peuvent être soit émises directement dans l'atmosphère et sont alors issues de processus dits « primaires » soit formées à la suite de réactions de conversion gaz-particule qui sont considérées comme des processus « secondaires ».

L'origine des particules (primaire/secondaire) et le type des sources (naturelles/anthropiques) influencent les caractéristiques physico-chimiques des aérosols notamment leur taille ainsi que leur composition chimique qui permettent de définir les quatre modes de l'aérosol (Boucher, 2012) (Figure 5).

I.2.b.i. Les particules primaires

Les particules primaires sont formées principalement par des processus mécaniques et thermiques et constituent pour la plupart le mode grossier de l'aérosol pour lequel le diamètre des particules est compris entre 2 et 100 µm de diamètre (classe de taille centrée sur 10 µm). Les principaux processus mécaniques, pour les sources anthropiques sont des processus d'érosion de surface (poussières industrielles, usure des pneus sur les routes, etc.) et pour les sources naturelles, correspondent à l'éclatement de bulles à la surface des océans permettant la mise en suspension dans l'atmosphère de sels de mer (Lewis et Schwartz, 2004), et à l'érosion des zones arides, à l'origine des poussières atmosphériques désertiques. Les activités volcaniques et végétales (pollens, spores, algues, virus, bactéries, débris désignés sous le terme de bioaérosols) constituent également une part des émissions primaires naturelles du mode grossier.

Des particules primaires appartenant au mode fin de l'aérosol (diamètre des particules inférieur à 2,5 µm) sont issues de processus de combustion incomplète : feux de forêts pour les sources naturelles, trafic automobile et maritime, combustion de biomasse, émissions industrielles pour les sources anthropiques. Ces phénomènes sont ainsi à l'origine de la formation de suies, constituées d'agglomérats de sphérules, de forme et taille variées et complexes. Le cœur des suies est composé de carbone élémentaire réfractaire noté EC appelé également « black carbon » (BC) lié à sa couleur noire. Lors des phénomènes de combustions, des HAP sont également formés et s'adsorbent à la surface des agrégats que forment les suies.

Les particules primaires dominent globalement le bilan massique de l'aérosol. La composition chimique de ces particules est directement liée au type de source. Les sels de mer, les poussières désertiques, les cendres volcaniques sont constitués majoritairement de composés inorganiques tels que les sulfates, les nitrates, le sodium, le potassium, le magnésium ou le chlore alors que les bioaérosols et les HAP constituent une partie de la fraction organique de l'aérosol primaire (AOP).

I.2.b.ii. Les particules secondaires

Les aérosols secondaires sont formés par des transferts de la phase gazeuse vers la phase particulaire soit en formant de nouvelles particules (nucléation) soit par des phénomènes de condensation sur des particules préexistantes (Figure 6) (Delmas et al., 2005). Les particules ainsi formées appartenant au mode fin de l'aérosol sont plus petites que celles du mode grossier avec des diamètres allant de quelques nanomètres à 2 µm de diamètre.

Le mode fin de l'aérosol peut être divisé en trois sous-parties :

- le mode « nucléation » correspond à la formation de nouvelles particules de diamètre inférieur à 10 nm (Finlayson-Pitts et Pitts Jr, 2000).

La nucléation en elle-même est un phénomène difficilement observable du fait des limitations expérimentales pour détecter des particules de l'ordre du nanomètre bien que des progrès aient été récemment réalisés pour détecter cette taille de particules (Kulmala et al., 2013). Les processus de formation de particules par nucléation sont encore mal connus. Ils impliqueraient l'eau et l'acide sulfurique associés à d'autres composés tels que des ions, l'ammoniac (plus généralement les amines) ou différentes molécules organiques (Almeida et al., 2013; Enghoff et Svensmark, 2008; Kirkby et al., 2011; Riccobono et al., 2014). Les évènements de nucléation sont impactés par les conditions atmosphériques et environnementales (précurseurs organiques, photochimie, température, humidité, etc.) (Kavouras et Stephanou, 2002; Nøjgaard et al., 2012) mais également par la présence de particules préexistantes qui favorisent les phénomènes de condensation plutôt que la nucléation elle-même.

- le mode d'« Aitken » correspond aux particules dont le diamètre est compris entre 10 et 80 nm. Les particules de ce mode peuvent être issues de la condensation de vapeurs chaudes super saturées (par exemple, les suies, particules primaires dans ce cas) ou par des processus à température ambiante de conversion gaz-particule (particules secondaires).

Les modes nucléation et d'Aitken dominent en nombre les différents modes de l'aérosol (Seinfeld et Pandis, 2006). Du fait de leur petite taille, les particules de ces deux modes ne représentent que quelques pourcentages du bilan massique total.

- le mode « accumulation » regroupe les particules de diamètre supérieur à 80 nm jusqu'à 2 µm. Elles sont issues soit de processus de combustion (suies) soit de phénomènes de coagulation des particules issues du mode d'Aitken.

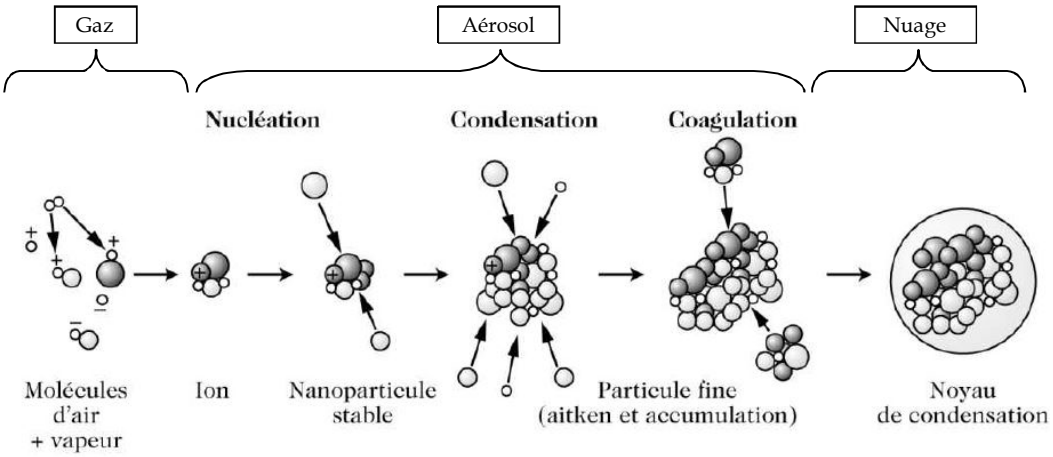


Figure 6 : Processus de formation de l'aérosol secondaire (étape de nucléation) et évolution des processus physiques des particules atmosphériques : de la condensation à l'activation éventuelle en noyau de condensation (Delmas et al., 2005)

Les particules secondaires sont composées d'une fraction inorganique (sulfate, nitrate, ammonium) qui provient de la condensation de l'acide sulfurique H_2SO_4, de l'acide nitrique HNO_3 et de l'ammoniac gazeux NH_3. Néanmoins, le bilan massique des aérosols est dominé globalement par la fraction organique secondaire (jusqu'à 70 % de la masse de carbone organique) (Hallquist et al., 2009; Robinson et al., 2007). Du fait de la multitude de sources, naturelles ou anthropiques, à l'origine des précurseurs gazeux à savoir les composés organiques volatils (COV) et de la diversité des voies d'oxydation, la chimie de l'aérosol organique secondaire (AOS) est plus difficilement appréhendable que celle de la fraction inorganique.

I.2.b.iii. Sources et puits des particules

Les sources naturelles contribuent à 90 % des émissions d'aérosol à l'échelle globale (Tableau 2) (Delmas et al., 2005). Or avec le changement climatique opéré ces dernières décennies, auquel les aérosols participent, une importante rétroaction climatique sur l'émission de ces particules est fortement envisageable. L'intensité des sources naturelles peut s'en trouver modifiée (Carslaw et al., 2010). Par ailleurs, les modifications des émissions pour les sources naturelles sont difficilement quantifiables sur le long-terme du fait de leur variabilité interannuelle (Mahowald et al., 2010).

Les sources anthropiques ne représentent ainsi à l'échelle globale que 10 % des émissions mais sont largement majoritaires dans les zones urbanisées. La modification de la composition de l'atmosphère ces dernières années par les activités humaines influe sur les émissions des sources naturelles. Ceci entraine des changements dans les émissions d'aérosols renforçant la formation de composés de faible volatilité (Emanuelsson et al., 2013; Hoyle et al., 2011) avec des impacts climatiques (Spracklen et Rap, 2013). Néanmoins, l'impact des activités humaines sur les sources biogéniques est particulièrement

difficile à appréhender et de larges incertitudes subsistent. La question de l'impact des activités humaines à longue distance se pose : comment le panache anthropisé des villes influence-t-il des zones où les émissions anthropiques ne sont pas majoritaires ?

Tableau 2 : Sources naturelles et anthropiques des aérosols primaires et secondaires : estimation des flux d'émission par an (minimum et maximum) (d'après Delmas et al., 2005)

Type d'émission	Composition		Origine	Source	Estimation (Tg.an-1)
Primaire	Fraction Inorganique		Naturelle	Sels de mer	1000 - 10 000
				Poussières terrigènes	1000 - 3000
				Poussières volcaniques	4 - 10 000
			Anthropique	Poussières industrielles	40 - 130
	Fraction Carbonée	Organique (OC)	Naturelle	Débris biologiques	26 - 90
			Anthropique	Feux de végétation	45 - 80
				Combustion fossile	10 – 30
		Carbone Élémentaire (EC ou BC)	Anthropique	Feux de végétation	5 - 9
				Combustible fossile	6 – 8
Secondaire	Fraction Inorganique		Naturelle	Sulfates	89 - 200
				Nitrates	2 - 8
			Anthropique	Sulfates	70 - 220
				Nitrates	10 - 20
	Fraction Organique		Naturelle	Matière organique provenant de précurseurs	8 - 40
			Anthropique	Matière organique provenant de précurseurs	0,5 - 2

Une fois dans l'atmosphère, les particules émises peuvent être transformées chimiquement via des réactions d'oxydation, via des processus de vieillissement en phase particulaire, via des transferts gaz-particule. Elles peuvent également subir des processus physiques de dépôt. Les processus chimiques sont à l'origine de la formation de particules secondaires alors que les processus physiques ont pour conséquence la diminution de la concentration en particules dans l'atmosphère. Ces mécanismes influencent directement le temps de vie atmosphérique des aérosols.

Les puits atmosphériques liés à des processus physiques sont le dépôt sec et le dépôt humide. Le dépôt sec est lié à des phénomènes de gravité et de sédimentation pour les grosses particules et des phénomènes de diffusion vers les surfaces terrestres pour les plus petites. Le dépôt humide correspond, quant à lui, à des phénomènes de dissolution des particules dans les gouttelettes de nuages ou à leur lessivage par impaction lors des précipitations. L'efficacité du dépôt humide dépendra de l'hygroscopicité (capacité à capter l'eau) de la particule considérée (Varutbangkul et al., 2006).

I.2.b.iv. Transport des aérosols

Des phénomènes de dynamique atmosphérique permettent le transport des particules. L'aérosol est alors susceptible de se présenter soit en mélange externe soit en mélange interne. Le premier type de mélange correspond à un aérosol composé de particules distinctes de natures chimiques différentes. Le second (Figure 4) correspond à des aérosols au sein desquels les particules sont constituées de composés de différentes natures. Dans l'atmosphère, le mélange externe seul est improbable du fait de l'existence des phénomènes de condensation et de coagulation. En ce qui concerne les mélanges internes, deux cas peuvent être distingués : le mélange interne homogène (tous les composés présents sont miscibles) et le mélange interne hétérogène (présence de plusieurs fractions, par exemple, une partie soluble constituée de composés en mélange, associée à une fraction insoluble). Des études, utilisant des méthodes d'analyse particule par particule, ont montré l'état de mélange des particules de carbone suie ou de celles issues de la combustion de biomasse avec la fraction inorganique (jusqu'à 90 % des particules issues de la combustion de biomasse étaient en mélange interne suite à des processus de vieillissement de l'aérosol) (Bi et al., 2011; Hand et al., 2010; Schwarz et al., 2008).

Ces phénomènes de transport et d'élimination des particules leur confèrent des temps de vie atmosphériques pouvant varier de quelques heures (très grosses particules) à quelques semaines (Balkanski et al., 1993; Williams et al., 2002). La composition chimique de l'atmosphère et plus particulièrement celle des particules varie donc considérablement d'un environnement à l'autre (Putaud et al., 2004).

I.2.c. Impacts des aérosols

I.2.c.i. Impacts sur la santé

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime que la pollution atmosphérique est responsable, à l'échelle mondiale, de 7 millions de décès prématurés en 2012, faisant d'elle la première cause de risque environnemental sur la santé (OMS, 2014a). Sur ces 7 millions, 3,7 millions de décès prématurés sont imputés à la pollution atmosphérique extérieure dans les zones urbaines et rurales (OMS, 2014b).

La pollution de l'air extérieur a également été reconnue comme cancérigène pour l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC) (Loomis et al., 2013). La reconnaissance du caractère cancérigène de la pollution atmosphérique découle des nombreuses études épidémiologiques qui ont fait le lien entre exposition aux particules et augmentation de la mortalité ou de la morbidité chez l'homme (Brunekreef et Holgate, 2002; Katsouyanni et al., 2001; Knox, 2008; Lee et al., 2015; Pope, 2003; Pope et Dockery, 2006; Samet et al., 2000; Schwartz et al., 1996). Il a été montré que l'exposition aux particules atmosphériques, pour des sujets sains ou sensibles, augmente le risque de maladies respiratoires telles que l'asthme et les broncho-pneumopathies (Frampton et al., 2004; Quay et al., 1998; Silbajoris et al., 2011), celui de maladies cardiovasculaires en favorisant notamment les infarctus du

myocarde (Davidson et al., 2005; Frampton et al., 2004; Ridker et al., 2000; Wennberg et al., 2012) et celui de maladies cérébro-vasculaires ou neurodégénératives (Anderson et al., 2012). À long-terme, la variation des concentrations en PM et le risque de contracter une de ces maladies sont corrélés positivement (Anderson et al., 2012; Clancy et al., 2002; Laden et al., 2006). À court terme, une augmentation des admissions dans les hôpitaux est observée lors des épisodes de pollution aux particules (Moustris et al., 2016).

Un des épisodes de pollution ayant eu des conséquences considérables sur l'appréhension de la pollution particulaire par rapport à son impact sanitaire est indéniablement celui du smog de Londres en 1952 (Brunekreef et Holgate, 2002; Zimmermann, 2015). Cet épisode de pollution aux particules fines a été caractérisé par son taux de mortalité élevé (4000 dans les deux semaines suivant l'épisode et 12 000 décès de plus comptabilisés entre décembre 1952 et février 1953) (Anderson, 2009; Bell et Davis, 2001). La prise de conscience qui en a découlé a permis la mise en place de politiques locales de régulation et de gestion des émissions plus systématiques (Kretzschmar, 2007; Vandenberg, 2005) et le lancement d'un nombre conséquent d'études épidémiologiques, toxicologiques, médicales, chimiques, physiques et technologiques (Ghio, 2004; Jalava et al., 2012; Koike et al., 2014; Oberdörster, 2000; Pope, 2003; Rückerl et al., 2011; Seinfeld, 2004) afin de prévenir la pollution de l'air et notamment celle liée aux particules fines.

Il a été démontré que le taux élevé de mortalité (suite à des maladies cardiorespiratoires) observé à Londres, en 1952, est dû au rejet d'une quantité importante de particules dans l'atmosphère associé à des conditions climatiques particulières, à savoir l'absence de vent induisant une stagnation des polluants primaires et favorisant la formation de polluants secondaires (Ruidavets et Ferrieres, 2007). Les particules primaires émises par les activités humaines étaient constituées de suie (la taille des particules constituant les agrégats étant comprise entre 10 et 50 nm) et enrichies en sulfate (Whittaker et al., 2004). La taille et la composition chimique des particules sont ainsi des paramètres fondamentaux quant à l'impact de celles-ci sur la santé humaine (Harrison et Yin, 2000; Ostro et Chestnut, 1998; Schwartz et al., 1996).

Suivant leur taille, les particules peuvent plus ou moins pénétrer profondément dans le système respiratoire chez l'homme (Figure 7). Les plus grosses particules dont le diamètre est supérieur à 10 µm sont arrêtées par les voies respiratoires supérieures. Plus le diamètre diminue, plus les particules peuvent pénétrer profondément dans les voies respiratoires inférieures pouvant se déposer dans les alvéoles pulmonaires pour les particules inférieures à 2,5 µm (Brauer et al., 2001; Chalupa et al., 2004; Churg et Wright, 2003; Frampton et al., 2004; Nadadur et Hollingsworth, 2015). Pour les plus fines d'entre elles (inférieures à 100 nm), certaines traversent la paroi des alvéoles pulmonaires et passent ainsi dans le système sanguin (Nemmar et al., 2002) permettant leur distribution dans tout l'organisme pouvant atteindre le cerveau notamment (Oberdörster et al., 2004). Une attention particulière est ainsi

portée à la fraction fine de l'aérosol (PM_{10} et $PM_{2,5}$) quant à ses effets sur la santé. Néanmoins, la réglementation en vigueur ne tient pas compte réellement de cette fraction. En effet, celle-ci représente en nombre de particules une part conséquente de l'aérosol mais ne constitue, en revanche, que quelques $\mu g/m^3$ en termes de concentrations massiques.

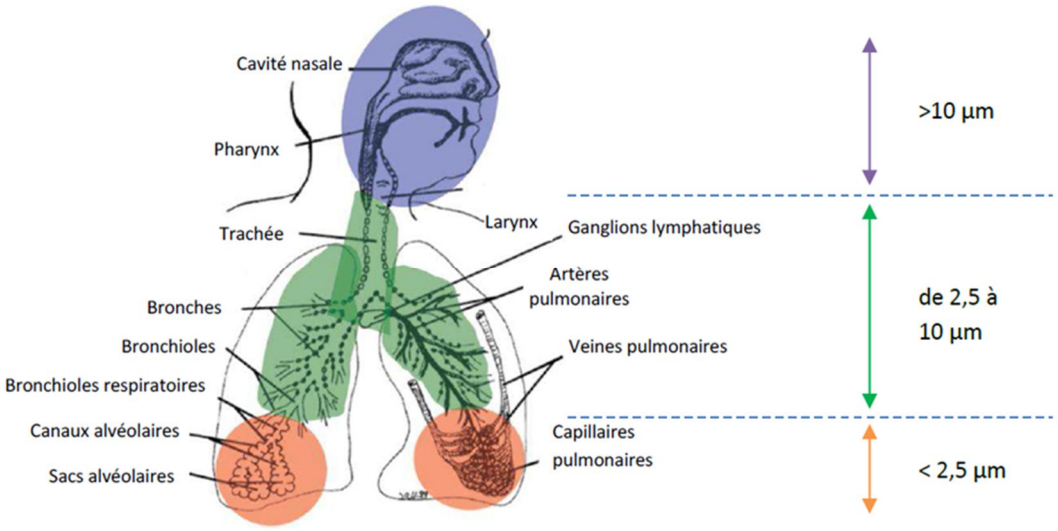


Figure 7 : Pénétration des particules en fonction de leur diamètre dans le système respiratoire humain (d'après Oberdörster et al., 2004)

La composition chimique des particules a également un impact déterminant sur leur toxicité. La toxicité de certains composés est maintenant avérée notamment celle des HAP même à de très faibles concentrations (Wu et al., 2009), des PCDD (ou PolyChloroDibenzo-*p*-Dioxines), des PCB (PolyChloroBiphényles) (Degrendele et al., 2014; Mishra et al., 2016) ou celles de certains métaux tels que le fer ou le zinc (Adamson et al., 2000; Gilmour et al., 1996).

En 2011, le projet Aphekom (Improving Knowledge and communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe) avait pour but d'évaluer l'impact sanitaire et économique engendré par la pollution atmosphérique dans 25 villes européennes. Les résultats de cette étude mettent en évidence un gain de l'espérance de vie pour les personnes âgées de plus de 30 ans si les concentrations moyennes annuelles de $PM_{2,5}$ respectaient la valeur guide de l'OMS (Figure 8). En ce qui concerne le bassin méditerranéen, 6 villes de Méditerranée sont présentes parmi les 12 premières pour lesquelles le gain d'espérance de vie pourrait être nettement amélioré. En outre, le respect de cette valeur guide permettrait l'économie de 31 milliards d'euros par an en diminuant les frais de santé, l'absentéisme et les coûts associés à la perte de bien-être, de qualité et d'espérance de vie (Institut de veille sanitaire, 2012; Pascal et al., 2013).

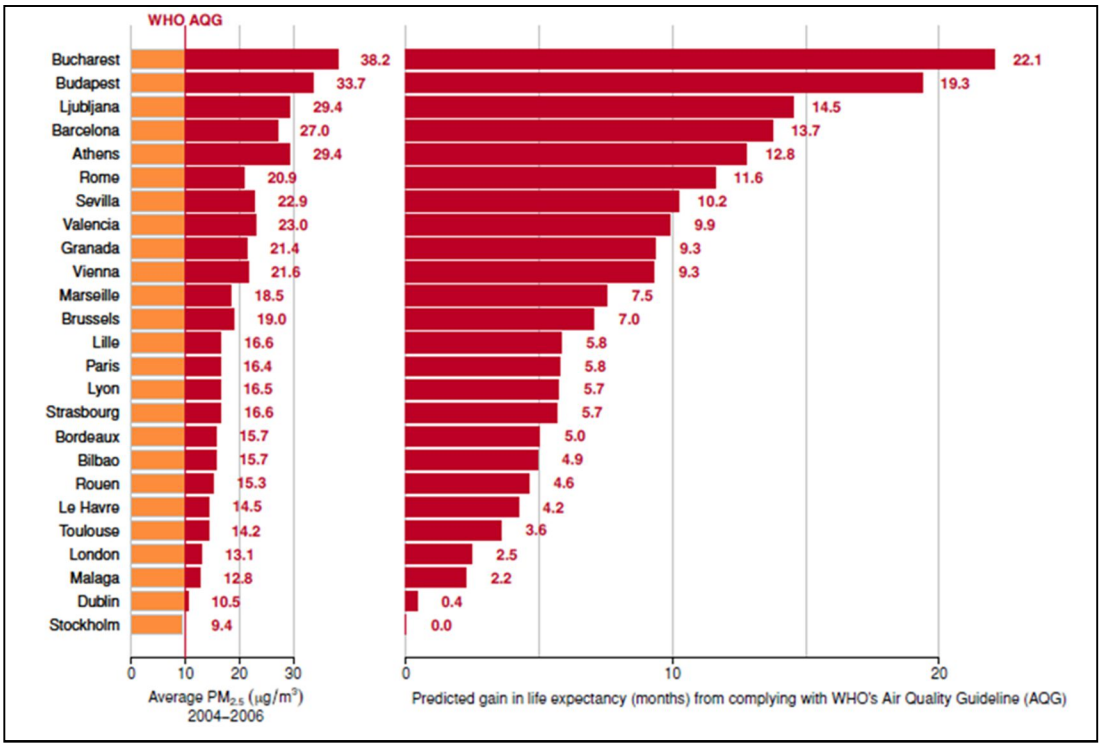


Figure 8 : (à gauche) Concentration moyenne en $PM_{2,5}$ dans chacune des 25 villes européennes entre 2004 et 2006 ; (à droite) Estimation du gain de l'espérance de vie en cas de respect de la valeur guide de l'OMS de 10 µg/m³ pour les $PM_{2,5}$.

Bien que les conséquences de l'exposition aux particules soient établies (maladies respiratoires, infections des poumons, maladies cardiovasculaires, etc.), les réactions chimiques spécifiques et les processus moléculaires responsables de ces effets ne sont pas clairement identifiés (Pöschl, 2005). Les études toxicologiques sont plus difficiles à mener. La non élucidation complète de la composition chimique de la matière particulaire et notamment de la fraction organique associée aux potentiels effets « cocktails » (Krzyżanowski et al., 2005) pose des problèmes pour évaluer la toxicité des particules.

I.2.c.ii. Impacts sur le climat

Les aérosols atmosphériques, comme les gaz à effet de serre, jouent un rôle significatif dans le bilan radiatif terrestre (IPCC, 2013) avec des impacts climatiques importants (modification dans les précipitations, modification des schémas de circulation régionaux, etc.) entrainant une dégradation de la qualité de l'air (Fiore et al., 2015).

Les aérosols peuvent localement soit réchauffer l'atmosphère (forçage positif) soit le refroidir (forçage négatif). Le signe du forçage dépend fortement de la taille, de la forme et de la composition des particules ainsi que du mécanisme physique associé. À l'échelle globale, les aérosols présentent un forçage négatif sur le bilan radiatif terrestre (IPCC, 2013) estimé à - 0,6 W. m^{-2} (Figure 9). Néanmoins,

cette estimation reste associée à de fortes incertitudes. Les propriétés optiques, l'hygroscopicité et l'évolution des particules dans le réservoir atmosphérique au cours du temps (phénomènes de vieillissement) ainsi que les rétroactions du climat sont autant de paramètres à considérer et sont encore mal documentés en particulier pour l'aérosol organique.

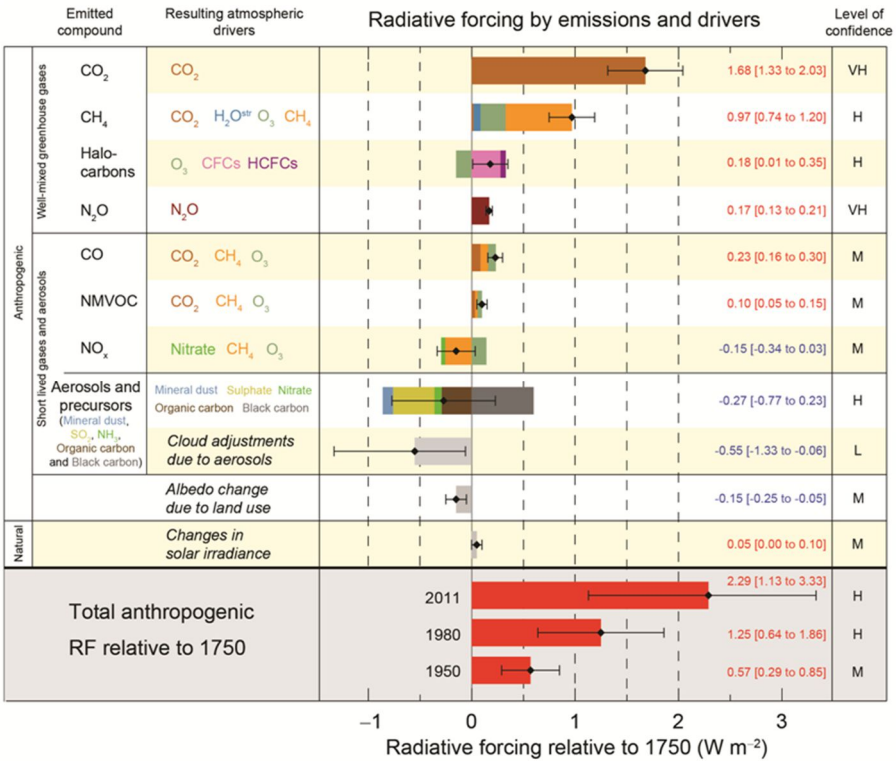


Figure 9 : Forçages radiatifs induits par les principaux composés atmosphériques (IPCC, 2013)

Les aérosols participent au forçage radiatif terrestre via deux effets :

- directs : les aérosols diffusent et absorbent le rayonnement solaire et terrestre
- indirects : en jouant le rôle de noyaux de condensation, les aérosols impactent les propriétés physico-chimiques des nuages

Les effets directs regroupent la diffusion et l'absorption des rayonnements par les aérosols. De façon schématique, la diffusion correspond au réfléchissement des rayonnements solaires vers la haute atmosphère conduisant ainsi à une diminution du flux solaire atteignant la surface de la Terre. Il en résulte un forçage radiatif négatif. L'absorption du rayonnement, au contraire, est un processus à forçage positif, le rayonnement solaire absorbé par la particule est transformé sous forme de chaleur. La composition chimique et la taille de ces aérosols jouent un rôle important sur les propriétés optiques des particules : les particules composées de sulfate étant de couleur blanche induisent des forçages négatifs alors que les aérosols constitués de carbone suie, de couleur noire, réchauffent localement l'atmosphère participant ainsi à l'effet de serre. Le forçage global de ces effets directs est une résultante négative estimée par les modèles à - 0,5 W. m^{-2} (Bauer et Menon, 2012). Cette capacité des particules à

participer à la fois au forçage négatif et au forçage positif est liée à leur composition chimique. L'élucidation à l'échelle moléculaire de la composition chimique des aérosols est donc fondamentale pour mieux comprendre leurs effets directs sur le climat.

Les particules influencent via les effets indirects la formation des nuages, leurs propriétés optiques et leur temps de vie atmosphérique. En effet, pour qu'une gouttelette se forme, l'eau atmosphérique doit se condenser sur une surface. Ces surfaces sont constituées par les particules de l'aérosol qui jouent ainsi le rôle de noyau de condensation (en anglais, CCN pour « Cloud Condensation Nuclei »). Le nombre de CCN affecte alors le nombre de gouttelettes et leur taille.

L'augmentation de leur nombre et une diminution du diamètre moyen de chacune des gouttelettes induisent une augmentation de l'efficacité à diffuser le rayonnement solaire. La réflectivité et donc l'albédo du nuage sont ainsi améliorés conduisant à un forçage radiatif négatif. En outre, cette diminution du diamètre moyen des gouttelettes entraine une diminution de la masse d'eau par noyau de condensation et donc une augmentation du temps de vie du nuage entraînant une réduction dans la fréquence des précipitations (perturbation du cycle de l'eau). À l'échelle globale, la conséquence principale qui en résulte est l'augmentation de la couverture nuageuse qui aura aussi de fait un forçage radiatif négatif.

Or la capacité des particules à former des noyaux de condensation dépend de leur hygroscopicité. Ce paramètre résulte essentiellement de la composition chimique de la particule notamment la présence de sels inorganiques, majoritairement les sulfates mais aussi les nitrates, les sels d'ammonium et le sodium, qui présentent de fortes capacités à capter la vapeur d'eau de l'atmosphère. Néanmoins, des composés organiques tels que des acides carboxyliques pourraient aussi avoir une polarité suffisante pour avoir un impact significatif dans la capacité des particules à former des noyaux de condensation (Pradeep Kumar et al., 2003; Prenni et al., 2007; Raymond et Pandis, 2002; Twohy et Anderson, 2008). À l'inverse, certaines molécules hydrophobes pourraient abaisser l'hygroscopicité de l'aérosol atmosphérique.

I.2.c.iii. Impacts sur la visibilité

Lors d'épisodes de pollution, un des impacts le plus aisé à appréhender est la diminution de la visibilité qui se traduit généralement par une réduction de la couleur et de la luminosité (Figure 10). Cette baisse est liée à la capacité des polluants notamment les particules atmosphériques à absorber et à diffuser le rayonnement solaire (Deng et al., 2008; Wu et al., 2005). D'une certaine manière, il s'agit là de la traduction locale des mêmes phénomènes que ceux impliqués dans l'effet climatique direct. Les conséquences non négligeables sont économiques et politiques. D'un point de vue scientifique, s'il s'agit des mêmes phénomènes que ceux liés à l'effet direct, les espèces à considérer relèvent, cette fois plus de la pollution en champ proche que d'un fond continental.

Figure 10 : Photographies prises à Pékin en 2015 : Vue une semaine avant l'épisode aux particules (haut) ; Vue pendant le smog qui impacte fortement la visibilité (bas) (Source visuel : site CNN, par Shen Lu et Wilfred Chan, article du 4 Septembre 2015 intitulé « Blue sky vanishes immediately after Beijing's massive parade »)

I.2.c.iv. Impacts sur les écosystèmes

Les échanges entre les différents réservoirs terrestres sont constants notamment entre la biosphère via la végétation et l'atmosphère.

Les particules atmosphériques se déposent, via la sédimentation pour les grosses particules ou la diffusion pour les plus petites (voir le paragraphe Sources et puits des particules p.37), sur le large couvert que représente la végétation.

Burkhardt et al. (2001) ont mis en évidence l'obstruction possible des stomates par les plus grosses particules conduisant à une perturbation dans les processus d'échanges gazeux entre la plante et l'atmosphère, nécessaires à son développement. Les plus fines particules pénètrent comme chez l'homme à l'intérieur des végétaux via les stomates ou les cuticules (Smith et Jones, 2000) mais les effets sur les plantes sont encore mal connus à ce jour.

Des études plus récentes (Burkhardt, 2010) montrent que le dépôt de particules hygroscopiques sur les feuilles permet un apport de nutriments via des échanges avec les stomates. Néanmoins, une trop grande quantité de ce type de particules engendre une perturbation dans les secrétions de cires protégeant habituellement la surface des végétaux, induisant une perte des feuilles, une diminution de la tolérance à la sécheresse et de la résistance au froid de certains arbres (Burkhardt et Pariyar, 2014). Les mécanismes sont encore mal connus et compris et de grandes incertitudes persistent.

La végétation représentant ainsi un puit important des particules, des études envisagent l'utilisation de plantes spécifiques pour réduire les concentrations en particules fines dans les zones urbaines ou aux abords des voies de circulation (Janhäll, 2015; Litschke et Kuttler, 2008).

Pour finir, une autre conséquence indirecte de l'aérosol sur la végétation est liée à la modification des caractéristiques des sols (nutritionnelles par exemple) via les phénomènes de dépôts (Mahowald, 2011). Par exemple, les particules contenant du fer favorisent le développement d'algues et la formation de complexes organiques (Paris et al., 2011). Ces phénomènes peuvent être affectés par l'effet ligand de certaines molécules organiques renfonçant ici la nécessité de l'élucidation à l'échelle moléculaire de la composition de la fraction organique.

I.2.c.v. Conclusion

Les aérosols ont un impact conséquent sur la santé humaine, le climat, les écosystèmes. Néanmoins, ces effets sont encore entachés de fortes incertitudes notamment les rétroactions du climat (Fiore et al., 2015). Un des paramètres clés de la composition chimique réside dans l'élucidation de la fraction organique dont les impacts sont composés-dépendants. L'identification à l'échelle moléculaire de l'aérosol organique est primordiale pour mieux appréhender l'impact des particules, comprendre leur rôle dans l'atmosphère et mettre en place des politiques adaptées de gestion des émissions.

I.2.d. La fraction organique

Depuis quelques années, la fraction organique de l'aérosol fait l'objet d'une attention particulière dans la communauté scientifique (De Gouw et Jimenez, 2009; Donahue et al., 2009; Fuzzi et al., 2006; Glasius et Goldstein, 2016; Heald et al., 2010b; Jacobson et al., 2000; Jimenez et al., 2009; Kanakidou et al., 2005; Pöschl, 2005; Robinson et al., 2007; Seinfeld et Pankow, 2003). De nombreux articles ont permis des avancées en matière de caractérisation chimique et d'identification à l'échelle moléculaire (van Drooge et al., 2012; Lin et al., 2010; Nguyen et al., 2013; Nozière et al., 2015; Zhang et al., 2011b), de sources (Alves et al., 2012; Hayes et al., 2013; Kostenidou et al., 2015a; Lin et al., 2010; Shrivastava et al., 2007; Woody et al., 2015), de mécanismes de formation et d'évolution dans l'atmosphère (Chacon-Madrid et Donahue, 2011; Donahue et al., 2012; Heald et al., 2010a; Li et al., 2015b; Matsunaga et al., 2003; Ng et al., 2011; Orzechowska et Paulson, 2005).

La Figure 11 (Boucher et al., 2013) illustre la variabilité de la composition chimique de l'aérosol atmosphérique dans les PM_{10} dans le monde. Cette variabilité spatiale est indéniablement liée aux différents types de sources, à la complexité des processus de formation et de transformation de l'aérosol dans l'atmosphère et aux conditions météorologiques. La part de la fraction organique (noté OC et représentée en vert sur les graphiques) contribue en moyenne à 16 % de la masse totale des PM hors continent américain pour lequel elle est majoritaire (+ de 20 %) notamment en zone urbaine. Les résultats présentés sont moyennés pour au moins une année de mesures en compilant les jeux de données de plusieurs sites (hormis les sites marins) lissant ainsi les variations dans les concentrations obtenues, la part de la fraction organique pouvant ainsi encore être plus marquée selon la saison et la

proximité des sources. Sur un ensemble de 34 sites en Europe, Putaud et al. (2004) montrent que dans les $PM_{2,5}$, la part de la matière organique varie de 15 à 45 % alors qu'elle peut contribuer jusqu'à 90 % de la masse totale dans les forêts tropicales (Han et al., 2014; Kanakidou et al., 2005; Kourtchev et al., 2009; Meinore et al., 2014).

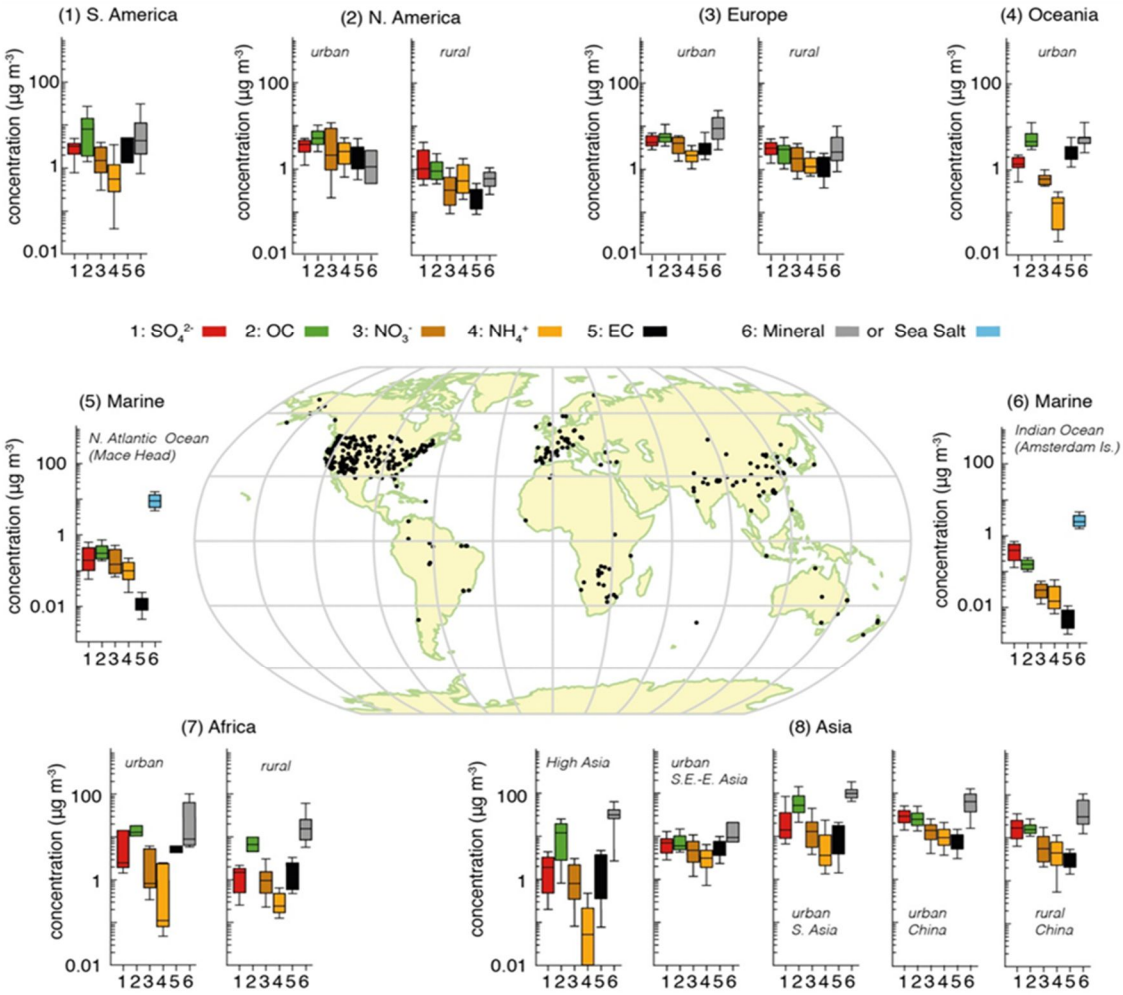


Figure 11 : Concentrations massiques (en µg/m³) dans les PM_{10}, pour différentes typologies de sites, des principales fractions constituant l'aérosol atmosphérique : compilation de jeux de données d'au moins une année (sauf pour les sites marins) (Boucher et al., 2012)

L'élucidation de la fraction organique à l'échelle moléculaire est l'objet de nombreuses études (quelques exemples en atmosphère réelle: Alves et al., 2001, 2012; Edney et al., 2003; Fu et al., 2013; Graham et al., 2003; Kourtchev et al., 2008; Rossignol et al., 2016). Hamilton et al. (2004) ont ainsi étudié la composition chimique des $PM_{2,5}$ par TD-GCxGC-TOF/MS en atmosphère urbaine. La Figure 12 présente l'ensemble des composés présents dans l'échantillon dont la volatilité est équivalente aux alcanes de C_7 à C_{15} (Figure 12 a) et de C_{16} à C_{30} (Figure 12 b). Dans cette étude, l'analyse d'environ 10 µg de matière particulaire a permis de mettre en évidence la présence significative de plus de 10 000 composés

organiques. La méthode employée permet la séparation et la détection de composés présentant une large gamme de polarité en allant des alcanes aux acides carboxyliques mono-fonctionnalisés. Une attention particulière a été portée sur les composés organiques volatils oxygénés (ou « COVO ») et a permis d'identifier plus de 130 composés aux structures variées : 52 composés linéaires, 21 composés mono-aromatiques et 62 cycliques. Une centaine d'autres COVO présentant des chaînes plus longues et un nombre de groupement fonctionnel croissant n'a pu être clairement identifiée par manque d'informations dans les bibliothèques de spectres de masse.

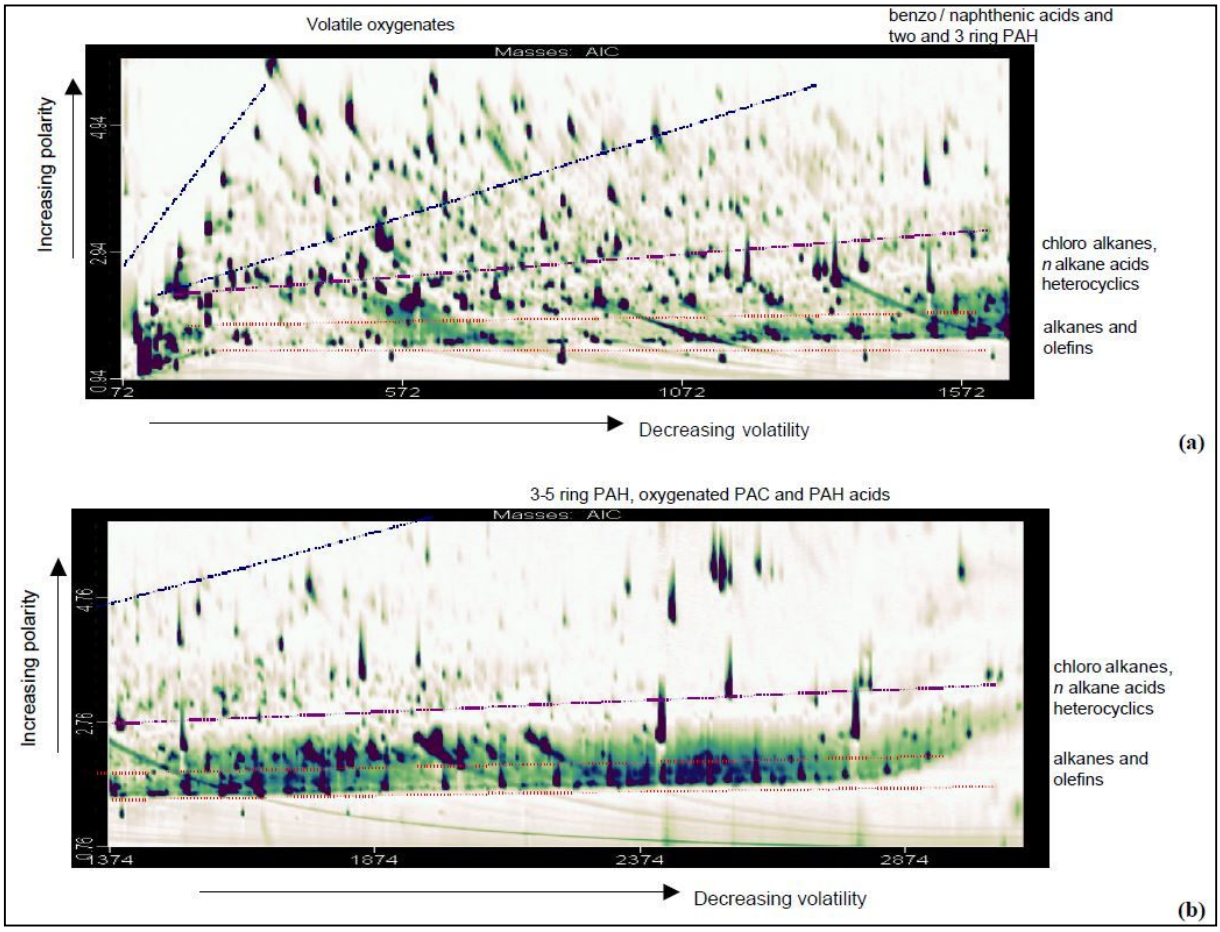


Figure 12 : Chromatogrammes à deux dimensions, en courant ionique total, obtenus suite à l'analyse par TD-GCxGC-TOF/MS d'un aérosol prélevé en zone urbaine (Ealing, Royaume-Unis)

La distinction entre aérosol organique primaire (AOP) et aérosol organique secondaire (AOS) peut s'avérer difficile (Fuzzi et al., 2006; Nozière et al., 2015; Robinson et al., 2007). La composition chimique de l'aérosol organique primaire peut être modifiée via des réactions d'oxydation en phase gazeuse et/ou en phase condensée : des composés secondaires pourront alors constituer cet aérosol initialement primaire (Fuzzi et al., 2006; Monks et al., 2009). L'oxydation progressive de la matière particulaire dans l'atmosphère rend l'élucidation des mécanismes secondaires particulièrement complexe. Donahue et al. (2009) définissent ainsi une nouvelle catégorie d'aérosols, nommée AOPO (« Aérosol Organique

Primaire Oxydé ») qui correspond à la fraction réactive de l'aérosol organique primaire et qui se différencie de l'AOP considéré alors comme la fraction non réactive. Cette appellation reste néanmoins sujette à controverse ((Hallquist et al., 2009), certains chercheurs préférant alors le terme d'« AOS ». Spracklen et al. (2011) estiment en compilant les données de 34 sites répartis dans le monde que l'AOS représente entre 71 et 85 % de l'aérosol organique selon que le vieillissement des particules primaires soit pris en compte ou non.

I.3. L'aérosol organique secondaire (AOS)

L'aérosol organique secondaire (AOS) est formé par des processus d'oxydation des précurseurs organiques gazeux, les composés organiques volatils (COV).

Ces composés gazeux, issus de sources naturelles ou anthropiques, sont oxydés progressivement par les différents oxydants atmosphériques via des cycles photochimiques radicalaires. Au fur et à mesure de cette oxydation, le rapport du nombre de molécules d'oxygène sur le nombre de molécules de carbone noté O/C augmente et a pour conséquence la diminution d'un paramètre clé dans la formation de l'AOS, la pression de vapeur saturante. Si cette pression de vapeur saturante est suffisamment faible, les produits d'oxydation des COV peuvent condenser et former l'AOS via des processus de nucléation ou en condensant sur des particules préexistantes (voir Figure 6 p.37). Certains composés semi-volatils se retrouvent alors partagés entre la phase gazeuse et la phase particulaire.

Du fait de la diversité des sources d'émissions, Goldstein et Galbally (2007) estiment le nombre de COV entre 10 000 et 100 000. En estimant les émissions globales de COV à 1300 TgC/an et en tenant compte des processus de dépôt et de conversion en CO et CO_2, Goldstein et Galbally évaluent que 40 à 70 % de ces émissions passent en phase particulaire et sont ainsi à l'origine de l'AOS. Les travaux de Zhang et al. (2007) ont mis en évidence, dans différents environnements, que la majorité de l'AOS est plus spécifiquement composé d'espèces oxygénées.

I.3.a. Formation et évolution de l'AOS

I.3.a.i. Les précurseurs gazeux organiques ou COV

Le terme « COV » regroupe à lui seul un très large éventail de composés organiques en phase gazeuse à l'état trace en excluant le méthane, le monoxyde et le dioxyde de carbone (Kesselmeier et Staudt, 1999). La directive européenne 2008/50/CE (Commission Européenne, 2008) les définit comme des composés capables de produire des oxydants photochimiques par réaction avec des oxydes d'azote sous l'effet du rayonnement solaire.

Les COV, précurseurs gazeux de l'AOS, proviennent de sources très variées qui peuvent également être primaires ou secondaires. Les composés émis ont des caractéristiques très diverses que ce soit en terme de structure chimique, de réactivité ou de quantités émises.

- Les précurseurs biogéniques ou COVB

Leurs émissions dans l'atmosphère sont estimées chaque année à 1150 TgC (Guenther et al., 1995) ce qui correspond à 90 % des émissions totales de COV (Ziemann et Atkinson, 2012). La végétation est la

principale source d'émission des COVB, les arbres représentant à eux seuls plus de 70 % du total des émissions (Simpson et al., 1999) (Tableau 3).

Tableau 3 : Estimation des taux d'émissions (TgC/an) des COVB, à l'échelle globale, en fonction de la nature des sources naturelles (Guenther et al., 1995)

Sources Naturelles	Isoprène	Monoterpènes	COVO réactifs [a]	COVB totaux [b]
Forêts	372	95	177	821
Cultures	24	6	45	120
Arbustes	103	25	33	194
Océans	0.1	0	2.5	5
Autres	4	1	2	9
Total	503	127	260	1150

[a] Uniquement les COVO dont le temps de vie atmosphérique est inférieur à 1 jour ;

[b] Incluent des COVO non réactifs

Malgré des avancées scientifiques considérables notamment dans la compréhension des mécanismes de synthèse des COVB par les plantes, la fonction et la régulation biochimique de ces composés demandent pour l'heure à être étayées (Laothawornkitkul et al., 2009; Loreto et al., 2014). De façon, générale, les COVB participent au développement, à la croissance des plantes et à leurs mécanismes de défense face à un stress (invasion d'insectes, stress mécanique, chimique, hydrique, etc.) (Holopainen et Gershenzon, 2010; Loreto et Schnitzler, 2010). Les émissions de ces COVB sont particulièrement impactées par les changements environnementaux (température, précipitations, ozone, etc.) (Peñuelas et Staudt, 2010).

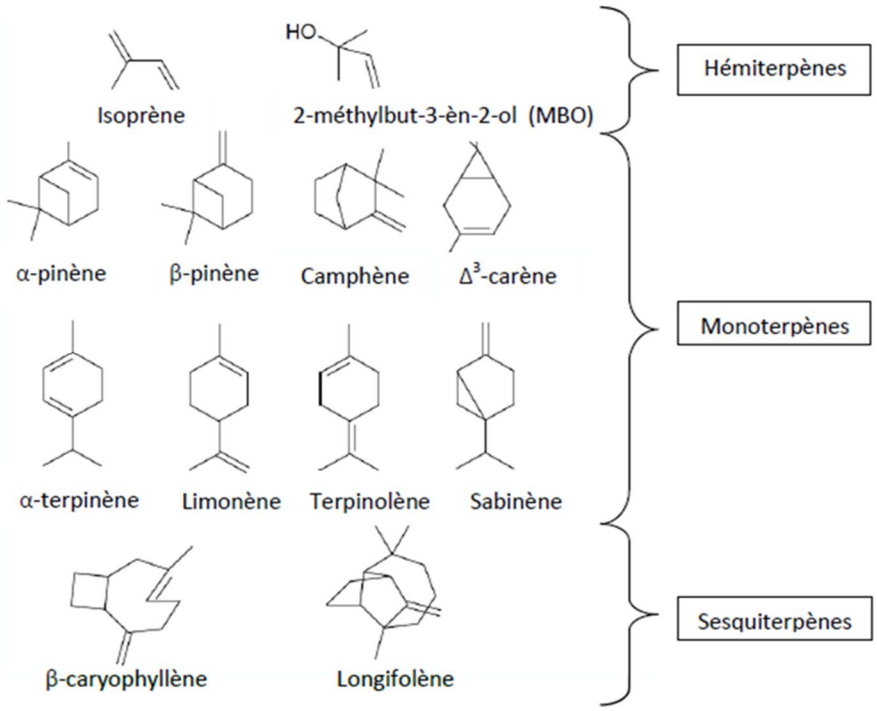


Figure 13 : Exemples de COVB émis par la végétation appartenant à la famille des isoprénoïdes

Les principaux composés émis par la végétation appartiennent à la classe des isoprénoïdes ou terpènes. Les isoprénoïdes sont des composés carbonés présentant tous une ou plusieurs double(s) liaison(s) carbone-carbone leur conférant ainsi une réactivité élevée face aux différents oxydants atmosphériques. Ces composés possèdent une ou plusieurs unités d'isoprène (C_5H_8) et sont ainsi classés en fonction du nombre d'unités les constituant (Figure 13) :

- une unité : les hémiterpènes (C_5H_8)
- deux unités : les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$)
- trois unités : les sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$)

Le principal terpène émis par la végétation est l'isoprène qui représente à lui seul un peu moins de 50 % des émissions de COVB à l'échelle globale (Tableau 3). Pendant longtemps, celui-ci a été considéré comme un précurseur négligeable d'AOS (Pandis et al., 1991) du fait de la volatilité trop élevée de ses produits d'oxydation. Ce sont les travaux de Claeys et al. (2004a, 2004b) qui ont mis en évidence la présence de deux polyols, issus de l'oxydation de l'isoprène, le 2-méthylérythritol et le 2-méthylthreitol, présentant des pressions de vapeur suffisamment faibles pour se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Malgré des rendements de production d'AOS faibles (compris entre 1 et 4 %, Brégonzio-Rozier et al., 2015; Kroll et al., 2006), les émissions d'isoprène étant importantes, ce composé gazeux compte aujourd'hui comme précurseur majeur dans la formation de l'aérosol organique secondaire. La formation d'AOS par l'oxydation de l'isoprène et les sujets qui en découlent (analyse moléculaire, réactivité, cinétique, expériences en chambre de simulation, paramétrisation dans les modèles, etc.) sont aujourd'hui des sujets récurrents dans le domaine de la chimie de l'atmosphère (quelques exemples: Altieri et al., 2006; Böge et al., 2006; Brégonzio-Rozier et al., 2015, 2016; Budisulistiorini et al., 2015; Carlton et al., 2009; Couvidat et Seigneur, 2011; Gómez-González et al., 2008; Limbeck, 2003; Robinson et al., 2011; Zhang et al., 2007b).

Les émissions des monoterpènes représentent plus de 10 % des émissions totales de COVB à l'échelle globale (Tableau 3). Les monoterpènes les plus émis sont l'α et le β-pinène, le limonène et le sabinène. La première étude suggérant la formation d'AOS par les monoterpènes remonte aux travaux de Went (1960) suite à l'observation d'une brume bleue, au-dessus d'une forêt de conifères, en présence d'ozone. Il avait alors évoqué des processus de conversion gaz-particules dus aux émissions des monoterpènes pour expliquer la présence de cette brume. Depuis de nombreuses autres études ont montré la formation d'AOS via l'oxydation des monoterpènes (quelques exemples, Boyd et al., 2015; Draper et al., 2015; Fry et al., 2014; Jokinen et al., 2015; Mochizuki et al., 2015; Perakyla et al., 2014; Zhao et al., 2015). Du fait de la diversité de leurs structures (nombre de doubles liaisons, position des insaturations notamment pour

les composés cycliques (*endo* ou *exo*)), les rendements de production d'AOS pour les monoterpènes sont très variables. Lee et al. (2006) estiment ainsi leur variabilité entre 25 et 60 %.

Les sesquiterpènes, dont les émissions sont similaires à celles de monoterpènes avec 100 TgC/an (Ormeño et al., 2010), sont les isoprénoïdes les plus susceptibles de former de l'AOS (Fuentes et al., 2000) du fait de leur haut poids moléculaire et de leur réactivité. Les rendements estimés par Lee et al. (2006) pour 4 de ces composés varient entre 40 et 70 %. Mise à part pour le β-caryophyllène, le rôle des sesquiterpènes dans la formation d'AOS dans l'atmosphère est encore mal compris. Jaoui et al. (2013) mettent en évidence via différentes expériences en chambre, dans différentes conditions d'oxydation, la formation d'AOS pour les sesquiterpènes suivants : l'α-cédrène, le β-caryophyllène, l'α-humulène et l'α-farnésène. La formation d'AOS pour les trois derniers sesquiterpènes en présence du radical nitrate est significative avec des rendements d'AOS pouvant dépasser les 100 %. Des études complémentaires sont nécessaires afin de mieux caractériser cette classe de composés vis-à-vis de la formation d'aérosol organique secondaire.

Des composés oxygénés sont également émis par la végétation notamment des alcools comme le méthanol ou l'éthanol et des composés carbonylés tels que le formaldéhyde ou l'acétone. Ces composés présentent, néanmoins, des volatilités trop élevées pour être des précurseurs d'AOS.

- Les précurseurs anthropiques ou COVA

Les émissions de COV émis par les activités humaines, ou COVA, ne représentent à l'échelle globale que 10 % des COV. Néanmoins, leur abondance est majoritaire en zone urbaine. Les travaux de Simpson et al. (1999) ont également mis en évidence l'importance de ces émissions anthropiques par rapport à celles biogéniques en Europe. Ils estiment ainsi à 24 Tg/an les émissions de COVA et à 13 Tg/an les émissions de COVB.

Leurs principales sources d'émission sont le secteur industriel, le secteur résidentiel et le trafic qui contribuent respectivement à 61, 23 et 12 % des émissions totales de COVA (en France, pour l'année 2014 ; Données CITEPA/Format SECTEN, Avril 2016). Ces sources émettent de l'ordre de 40 % d'alcanes, 10 % d'alcènes, 20 % de composés aromatiques, les 30 % restant correspondant à des composés oxygénés et à une fraction non identifiée (Ziemann et Atkinson, 2012).

Les composés aromatiques incluent des composés monocycliques dont les BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes). Cette famille de composés a un impact délétère sur les différents réservoirs de l'environnement et possède des effets cancérigènes (Habeebullah, 2014; Słomińska et al., 2014). Ses composés ont été mesurés dans l'air ambiant (quelques exemples pour les plus récentes: Alghamdi et al., 2014; Ceron-Breton et al., 2015; Marc et al., 2015; Moolla et al., 2015; Rad et al., 2014). Bien que les

BTEX puissent être issus de processus de combustion naturels (éruptions volcaniques, feux de forêts ou de biomasse), leur principale source d'émission en zone urbaine est liée aux activités humaines (Gelencsér et al., 1997). En outre, le cycle aromatique leur confère une réactivité élevée (Vereecken et Francisco, 2012). Derwent et al. (2010) ont montré que sur 113 composés émis par les activités humaines, 15 représentent 97 % des émissions totales d'AOS en Angleterre (seules les émissions liées à l'activité anthropique sont prises en considération). Parmi les 15, 13 composés sont des composés aromatiques monocycliques avec le toluène en tête suivi du m-xylène, de l'éthylbenzène, du benzène.

Il a été montré que, globalement, la production d'AOS est dominée par l'oxydation des COVB dont la production est estimée de 12 à 70 Tg/an alors que celle des COVA varie de 2 à 12 Tg/an (Hallquist et al., 2009; Henze et al., 2008). Ces estimations sont cependant liées à de fortes incertitudes.

- Les précurseurs secondaires

Les travaux de Shrivastava et al. (2006) et de Robinson et al. (2007) ont permis de mettre en exergue la partie semi-volatile de l'AOP qui était jusqu'alors considéré comme non volatil et inerte. Une fois dans l'atmosphère, les composants constituant l'AOP sont susceptibles de subir des équilibres thermodynamiques et ainsi de se partager entre phase gazeuse et particulaire.

La phase gazeuse de l'AOP autrement dit sa fraction semi-volatile notée COSV (« Composés Organiques Semi-Volatils ») peut s'oxyder et ainsi passer en phase particulaire contribuant à la formation d'AOS. Cette voie de formation est d'ailleurs considérée comme plus efficace que l'oxydation des traditionnels COVB et COVA, les COSV présentant des volatilités plus faibles (Shrivastava et al., 2011).La phase particulaire de l'AOP peut, quant à elle, s'oxyder au cours de son évolution (processus de vieillissement) via des réactions de chimie hétérogène et former ainsi des composés s'approchant des caractéristiques physico-chimiques de l'AOS. Ces composés ainsi que ceux constituant l'AOS sont, quant à eux, regroupés sous le terme de COVO (Composés Organiques Volatils Oxygénés).

La Figure 14 récapitule de façon très simplifiée les différents précurseurs pouvant être à l'origine de la formation d'AOS.

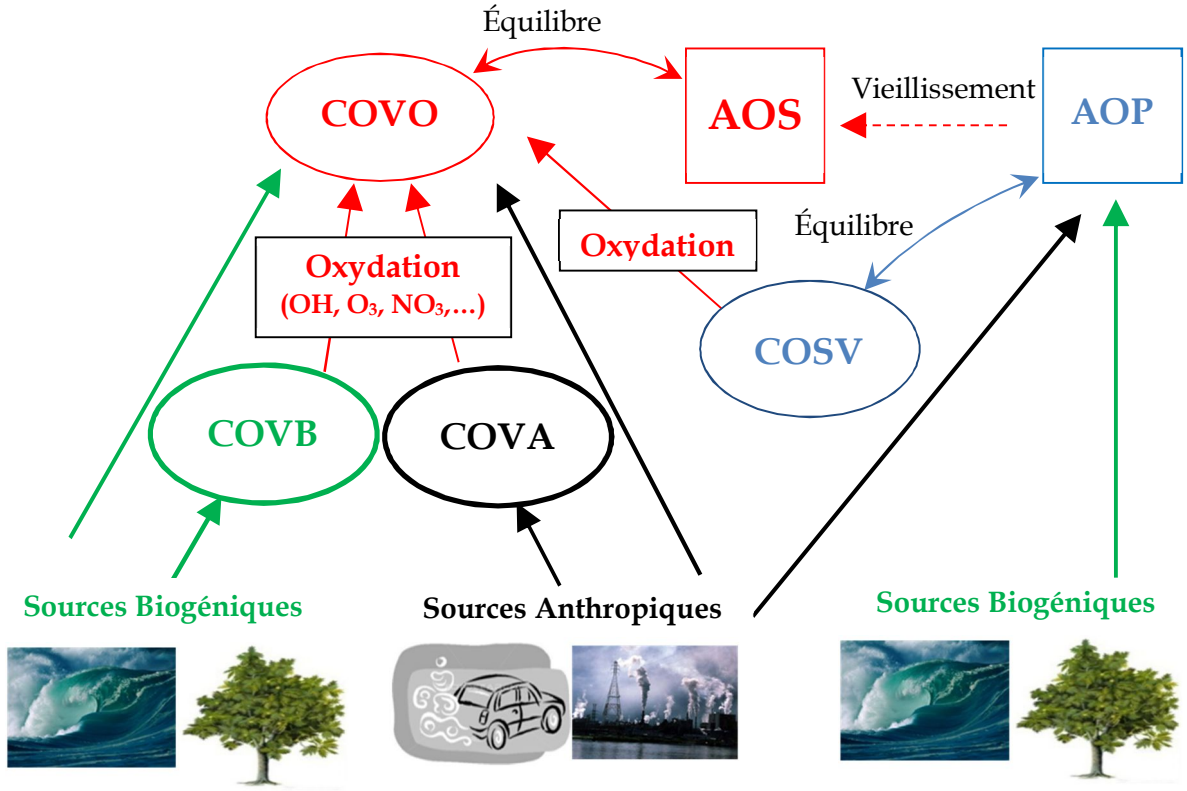


Figure 14 : Schéma simplifié de la représentation d'AOS à partir des différents précurseurs

COVB : Composé Organique Volatil Biogénique ; COVA : Composé Organique Volatil Anthropique ;
COSV : Composé Organique Volatil Oxygéné ; COSV : Composé Organique Semi-Volatil ;
AOP : Aérosol Organique Primaire ; AOS : Aérosol Organique Secondaire

I.3.a.ii. Mécanismes atmosphériques

Dans l'atmosphère, les transformations chimiques des composés reposent sur une oxydation progressive de la matière atmosphérique. Des réactions de photolyse, transformations de dissociation d'une molécule par apport d'énergie radiative issue du rayonnement solaire, initient la formation de radicaux, espèces très réactives qui sont à l'origine de cette oxydation. Parmi les radicaux atmosphériques, les trois principaux jouant un rôle sur la composition chimique de la troposphère sont les suivants :

- l'ozone (O_3) troposphérique est formé par photolyse du dioxyde d'azote (NO_2) qui produit des atomes d'oxygène excités qui se recombinent avec le dioxygène de l'air :

$$NO_2 + h\nu\ (420\ nm) \rightarrow NO + O(^3P)$$

$$O(^3P) + O_2 \rightarrow O_3$$

- le radical hydroxyle (OH) est formé principalement par la photolyse de l'ozone qui produit un atome d'oxygène excité qui à son tour réagit avec la vapeur d'eau :

$$O_3 + h\nu\ (\lambda < 320\ nm) \rightarrow\ O_2 + O(^1D)$$

$$O(^1D) +\ H_2O\ \rightarrow 2OH$$

A noter que le radical OH peut être formé par un nombre important de réactions directement ou indirectement (Monks, 2005) via par exemple, la photodissociation du formaldéhyde (Alicke et al., 2003) ou de l'acide nitreux en atmosphère urbaine (Dusanter et al., 2009) ou rurale (Kleffmann et al., 2005).

- Le radical nitrate NO_3 est formé par réaction entre le dioxyde d'azote et l'ozone. Cette réaction se fait majoritairement la nuit lorsque la photolyse du radical NO_3 lui-même ainsi que celle de NO_2 est impossible.

$$NO_2 + O_3\ \rightarrow\ NO_3 + O_2$$

L'oxydation des COV par les principaux oxydants atmosphériques conduit à la formation de produits dits de « première » génération. Leur présence en phase gazeuse et/ou particulaire dépend de la structure chimique initiale du COV qui influence sa réactivité vis-à-vis des oxydants atmosphériques. Elle dépend aussi des concentrations initiales en précurseurs et en oxydants, des conditions météorologiques (température, humidité, etc.), environnementales (concentration en NO_x, nature des particules préexistantes, acidité du milieu etc.) et du moment de la réaction (la photolyse du radical OH se produisant exclusivement la journée, le radical NO_3 aura donc plutôt une action la nuit).

Pour la suite des réactions, sont distinguées les réactions avec les radicaux OH et NO_3 d'une part et O_3 d'autre part. À noter que des processus d'oxydation avec le radical Cl peuvent également avoir lieu dans l'atmosphère mais ces processus étant généralement minoritaires, ils ne sont pas présentés ici

- Oxydation par le radical OH ou NO_3

Les réactions d'oxydation par OH et NO_3 sont présentées sur la Figure 15 (Kroll et Seinfeld, 2008).

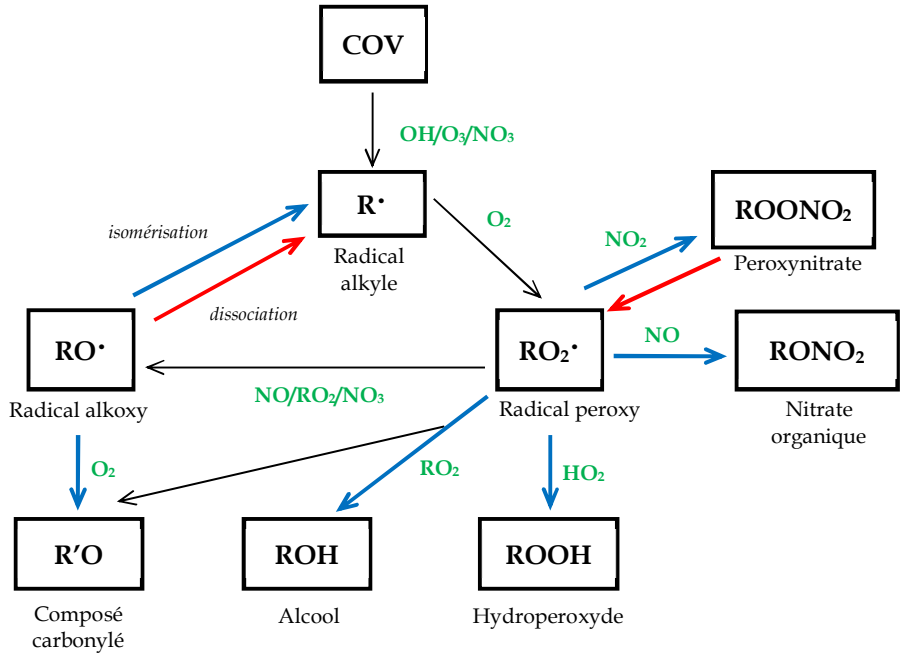


Figure 15 : Mécanismes d'oxydation atmosphérique des COV. Les flèches bleues entrainent une baisse de la volatilité alors que les flèches rouges impliquent une augmentation de la volatilité (d'après Kroll and Seinfeld, 2008)

Des composés fonctionnalisés non radicalaires peuvent être formés par transformation du radical peroxy $RO_2^{\cdot}$. En régime bas NO_x, les réactions avec OH favorisent la formation de composés carbonylés (R-C(=O)), hydroxycarbonylés et hydroperoxydes (ROOH). La formation de ces composés peut entraîner une diminution de la pression de vapeur saturante, la plus significative étant observée avec la formation d'acides carboxyliques (Kroll et Seinfeld, 2008) et ainsi être à l'origine de la formation d'AOS. Les réactions avec NO_3 ou en régime fort NO_x avec le radical OH conduisent préférentiellement à la formation de nitrates organiques ($RONO_2$) ou peroxynitrate ($ROONO_2$).

Le radical alkoxy $RO^{\cdot}$ peut également contribuer à la formation de composés susceptibles de se retrouver dans l'AOS. L'isomérisation et la réaction avec le dioxygène de l'air permettent la conservation du squelette carboné et peuvent potentiellement conduire à une baisse de la volatilité des produits formés. L'isomérisation favorise la formation de composés poly-fonctionnalisés (généralement des hydroxycarbonylés)

Si le COV initialement oxydé possède un cycle aromatique (BTEX par exemple), l'ajout du radical OH sur le cycle aromatique conduit à des produits d'oxydation avec soit conservation soit ouverture du cycle aromatique et menant à une très large gamme de composés oxygénés notamment des di-carbonylés.

- Oxydation par O_3

L'ozonolyse d'un COV nécessite la présence d'une double ou triple liaison. Les constantes cinétiques sont généralement faibles mais les fortes concentrations d'ozone (comparativement à celles des radicaux) rendent ces réactions très efficaces. Les composés aromatiques ne sont cependant pas concernés, dans les conditions atmosphériques, par cette réaction du fait de leur très faible réactivité vis-à-vis de l'ozone.

La formation du radical alkyle, contrairement aux radicaux hydroxyle et nitrate, mène à la formation d'un ozonide primaire instable. Rapidement, la décomposition de cet ozonide conduit à la formation de deux jeux de composés comprenant chacun un composé carbonylé et un radical carbonylé excité appelé radical de Criegee. Il a été montré que le radical de Criegee stabilisé est un intermédiaire clé dans la formation d'AOS. Bonn et al. (2002) ont ainsi mis en évidence la diminution du rendement de formation de particules secondaires lorsque la formation de ce radical stabilisé est inhibée par l'ajout d'eau dans le milieu réactionnel.

La Figure 16 présente les premières étapes d'ozonolyse d'un alcène amenant à la formation du radical de Criegee.

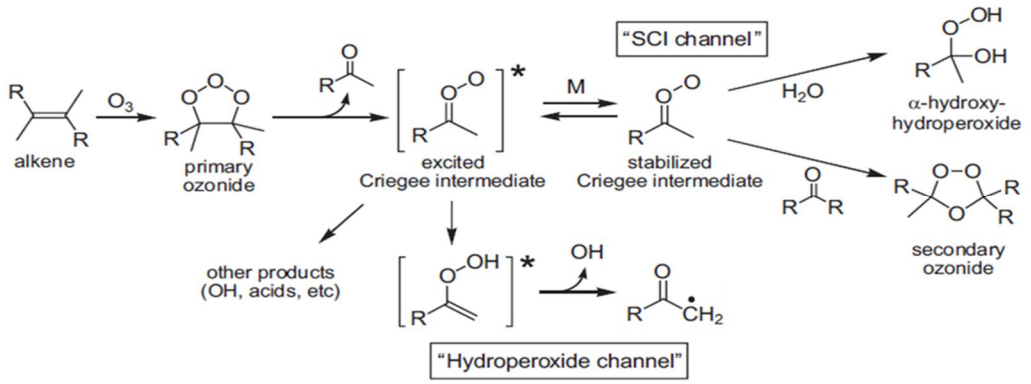


Figure 16 : Mécanisme simplifié de l'ozonolyse d'un alcène (d'après Kroll et Seinfeld, 2008)

La propension d'un alcène à former de l'AOS dépend de la structure initiale du précurseur gazeux et de la voie d'oxydation avec le radical hydroxyle ou l'ozone. Si ce précurseur est un alcène linéaire ou exocyclique comme le β-pinène, la production d'AOS est plus efficace via l'oxydation avec le radical OH que via l'oxydation avec l'ozone. En effet, la réaction d'ozonolyse mène à la rupture de la double liaison initiale conduisant à réduire la taille des chaînes carbonées des produits formés, limitant ainsi la perte de volatilité malgré l'ajout de groupements fonctionnalisés. Le processus inverse est observé pour les composés endocycliques tel que l'α-pinène pour lequel l'ozonolyse ne mène pas à la rupture du squelette mais au contraire à l'ouverture du cycle. Ceci a pour conséquence la formation de composés

plus fonctionnalisés susceptibles de passer en phase particulaire et d'augmenter alors les rendements en AOS (formation d'acides carboxyliques notamment) (Kroll et Seinfeld, 2008; Mutzel et al., 2015).

À l'issu de l'oxydation des COV précurseurs, les produits d'oxydation présents en phase gazeuse peuvent à leur tour se transformer en suivant les mêmes chemins réactionnels que ceux identifiés sur la Figure 15. Ils forment alors des produits d'oxydation à « n » générations (Donahue et al., 2005).

I.3.a.iii. Vieillissement de l'AOS

Plusieurs processus participent au vieillissement de la matière organique particulaire c'est-à-dire à la modification au cours du temps de sa composition chimique.

En premier lieu, des processus hétérogènes ou interfaciaux peuvent avoir lieu au cours desquels des radicaux atmosphériques viennent réagir sur la matière condensée pour l'oxyder (Jang et al., 2002, 2003; Jang et Kamens, 2001; Kessler et al., 2010; Limbeck, 2003; Shen et al., 2013). Par ailleurs, la matière organique étant constituée d'espèces réactives, celles-ci peuvent également réagir entre elles. Parmi les réactions possibles, les réactions d'accrétion conduisent à la formation d'oligomères (Iinuma et al., 2007b; Li et al., 2008; Surratt et al., 2006), les réactions d'oxydoréduction mènent, par exemple, à la réduction des hydroperoxydes (Tobias et al., 2000; Tobias et Ziemann, 2000) ou à l'oxydation des aldéhydes en acides (Carlton et al., 2006; Lim et al., 2005) ou à des réactions acide-base (Barsanti et Pankow, 2006). Enfin, des réactions photocatalytiques peuvent également se produire (Robinson et al., 2006; Yu et al., 2016). Enfin, une troisième voie de vieillissement consiste en l'oxydation en phase gazeuse de composés semi-volatils évaporés depuis la phase particulaire dont les produits s'y redéposent (cf. Figure 12 dans Kroll et Seinfeld, 2008).

De la même manière que l'oxydation des COV précurseurs, les réactions peuvent conduire à la formation de produits plus ou moins volatils selon le chemin réactionnel suivi. La Figure 17 présente schématiquement les voies d'évolution possibles pour un composé de génération n. L'oxydation de ce dernier peut ainsi conduire soit à sa fragmentation, soit à sa fonctionnalisation soit à des réactions d'oligomérisation pour les processus en phase particulaire. La fragmentation induit une augmentation du rapport O/C et une augmentation de la pression de vapeur saturante conduisant à des produits d'oxydation de génération n+1 plus volatils et donc moins susceptibles de passer en phase particulaire. À l'inverse, les deux autres chemins réactionnels conduisent à une diminution de la pression de vapeur saturante favorisant la formation d'AOS. Le rapport de branchement entre fragmentation versus fonctionnalisation/oligomérisation noté β sur la figure est ainsi déterminant dans la capacité d'un composé à former de l'AOS.

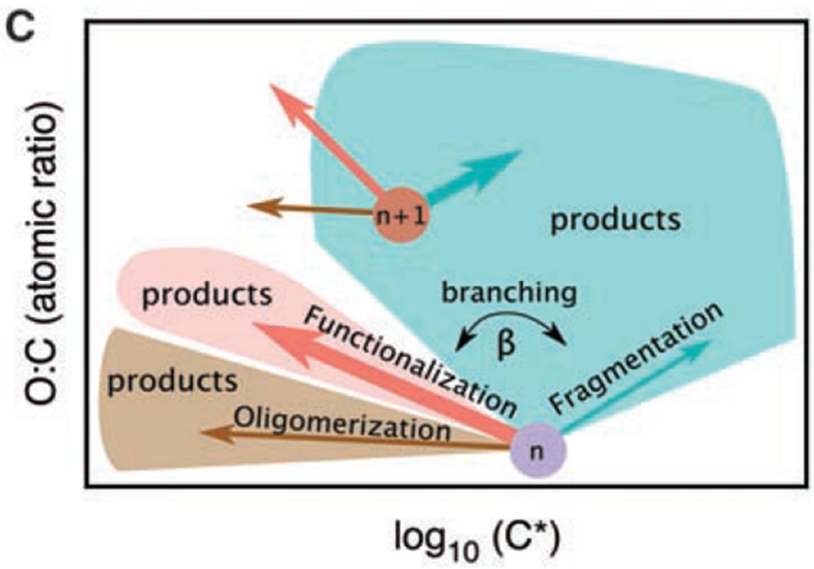


Figure 17 : Voies d'oxydation possibles pour un composé de la génération n, présent en phase gazeuse ou en phase particulaire, pour former un composé de génération n+ 1. Le rapport de branchement ß est significatif par rapport à la capacité du composé à former de l'AOS.
(Jimenez et al., 2009)

Différents paramètres peuvent influencer la réactivité en phase condensée et modifier la volatilité des COSV :

- Influence de la fraction inorganique

Des études en chambre de simulation ont montré que la présence de particules préexistantes de sulfate pouvait conduire à des modifications des rendements en AOS (Iinuma et al., 2007b, 2009). L'impact de ces particules qui ont pour conséquence d'acidifier le milieu réactionnel est pour l'instant encore mal compris.

Par ailleurs, comme présenté ci-dessus, des réactions entre la matière organique et inorganique de la phase particulaire peuvent conduire à la formation de composés organosulfates caractérisés par le groupement OSO_3H.

- Influence des processus de photooxydation

La photooxydation peut conduire à la formation de polymères (Baltensperger et al., 2005; Denkenberger et al., 2007; Kalberer et al., 2004; Kourtchev et al., 2016; Paulsen et al., 2005). Ces études ont mis en évidence, suite à des expériences de photooxydation, une modification des propriétés hygroscopiques et volatiles de l'AOS (Hildebrandt Ruiz et al., 2015; Tritscher et al., 2011a, 2011b).

Le radical OH étant très réactif, des réactions avec les produits d'oxydation en phase gazeuse ou à la surface de la particule peuvent être envisagées conduisant à la formation de composés de plus faible volatilité (Robinson et al., 2007) induisant un transfert de la phase gazeuse vers la phase particulaire.

Le vieillissement de l'aérosol favorisant la formation de composés carbonylés et d'acides carboxyliques augmente le nombre de groupements chromophores dans l'AOS le rendant plus susceptible d'absorber les rayonnements UV/Visible.

- Influence de la phase aqueuse

Des réactions d'oxydation de composés hydrosolubles dans les gouttelettes de nuages, de brouillard ou d'aérosol hydraté, ont montré la formation d'oligomères (Carlton et al., 2006; Perri et al., 2010). Différents travaux ont mis en évidence la formation d'oligomères issus du glyoxal (composé très soluble de par la présence de deux fonctions aldéhydes sur sa structure) via des processus de chimie non radicalaire et radicalaire (Liggio et al., 2005a; Loeffler et al., 2006). Les oligomères alors formés paraissent être stables même après évaporation de la phase aqueuse (El-Sayed et al., 2015; Loeffler et al., 2006). La présence d'une phase aqueuse favorise les réactions d'accrétion ou de fonctionnalisation conduisant à la modification de la nature des composés formés (et donc de leurs propriétés) (Brégonzio-Rozier et al., 2016).

I.3.a.iv. Conclusion

L'aérosol organique secondaire est un système multiphasique en constante évolution : les équilibres de partage des composés semi-volatils le constituant peuvent être modifiés plus ou moins rapidement et influencent nécessairement la composition de l'une ou l'autre des deux phases. Comprendre, en détail, l'ensemble des processus atmosphériques reste aujourd'hui hors de portée (Chacon-Madrid et Donahue, 2011). Comme le soulignent Donahue et al. (2005), la compréhension des processus d'oxydation de certaines molécules nécessite des études plus poussées. La caractérisation, au cours du temps et à l'échelle moléculaire, de la phase gazeuse et de la phase particulaire apparaît donc fondamentale.

I.3.b. Analyse de la composition chimique de l'AOS

Le choix des techniques de prélèvements et d'analyses utilisées est déterminant dans le niveau de précision de détermination de la composition de l'AOS (analyse en composante globale ou à l'échelle moléculaire, fréquence d'échantillonnage, etc.) et pour la sélectivité des composés à identifier (composés polaires, apolaires, fonctionnalisés, volatils, etc.).

I.3.b.i. Analyse en composante globale

Les instruments présentés fournissent des informations générales sur la composition de la matière particulaire pour les grandes familles d'espèces type EC, WSOC, etc. Cette détermination des composantes globales sont des données indispensables pour faciliter un accès rapide aux grandes composantes de l'aérosol.

Un premier niveau d'analyse chimique de la matière particulaire carbonée atmosphérique consiste à identifier la fraction organique (OC) de la fraction élémentaire (EC). La détermination du carbone élémentaire peut être réalisée soit par mesure optique, auquel cas la dénomination utilisée est celle de « BC », soit par mesure thermo-optique, l'appellation « EC » est alors employée. Le BC et l'EC présentent des propriétés, notamment optiques, différentes et ne sont par conséquent pas équivalents.

Traditionnellement, la mesure de BC se fait à l'aide d'un Aethalomètre dont le principe repose sur les propriétés d'absorption de la matière particulaire carbonée via la mesure de l'atténuation de l'intensité lumineuse, pour différentes longueurs d'onde (jusqu'à 7 pour certains instruments). La résolution de ces appareils est de l'ordre de quelques minutes à quelques secondes selon la génération. L'une des principales limitations de ce type de méthode repose sur l'utilisation de filtres dont l'arrangement structurel des fibres peut influencer l'absorption. La mesure peut également être biaisée par la configuration de distribution et la répartition de la masse des particules sur le filtre, par le changement de forme des particules résultant de l'impaction et par la distribution angulaire de la lumière diffusée (Giechaskiel et al., 2014). Une version plus évoluée de l'Aethalomètre est le MAAP (en anglais, « Multi-Angle Absorption Photometer ») qui permet de s'affranchir des effets de charge sur le filtre en utilisant plusieurs détecteurs pour la mesure de la diffusion, sous différents angles.

La quantification de l'EC, et par extension de l'OC, est réalisée par mesure thermo-optique. Trois techniques sont principalement utilisées (TOR - « Thermal/Optical Reflectance », TOT – « Thermal/Optical Transmission » et TMO – « Thermal Manganèse Oxidation ») (Chow et al., 1993). Elles reposent sur le même principe général avec la programmation de différents paliers de température pour permettre la volatilisation de la matière, combinée à son oxydation. Une correction optique permet de corriger la mesure de la fraction organique (méthodes TOR et TOT uniquement).

En outre, la matière secondaire oxygénée, notamment les acides carboxyliques présentant une grande solubilité dans l'eau, est particulièrement sensible à la présence d'une phase aqueuse. La méthode traditionnellement utilisée pour la détermination du WSOC (en anglais, « Water Soluble Organic Carbon ») est celle du PILS-TOC (en anglais, « Particle Into Liquid Sampler – Total Organic Carbon »). Le PILS permet la mise en solution de la matière particulaire avant d'être analysée par la TOC. La mesure du WSOC est basée sur la mesure conductimétrique du CO_2 après oxydation de la matière organique. Le WSOC n'en reste pas moins un paramètre caractérisant globalement l'OA et ne

permettant pratiquement aucune analyse fonctionnelle et aucune approche moléculaire. Afin de palier ce manque, l'utilisation du PILS peut également être couplée à des chromatographies ioniques en ligne pour permettre la caractérisation des principaux anions et cations composant la matière particulaire (cf. partie Analyse à l'échelle moléculaire p.65).

Pour l'analyse de la composante globale de la matière particulaire, l'AMS (en anglais, « Aerosol Mass Spectrometer ») est un instrument développé dans le début des années 2000 (Figure 18) (Jimenez et al., 2003). Il a permis de faire de réelles avancées et de réduire en partie les différences entre les mesures de terrain et les sorties des modèles en contribuant notamment à une meilleure connaissance des sources, de la composition de la matière particulaire et a permis une première approche dans la distinction entre la fraction primaire et secondaire. Avec une grande résolution temporelle (de l'ordre du dixième de seconde), il permet à la fois la détermination de la granulométrie et de la composition globale des particules (PM_1) avec des limites de détection inférieures à 0,05 $\mu g/m^3$ pour chaque famille de composés (Drewnick et al., 2005; Murphy et al., 2009).

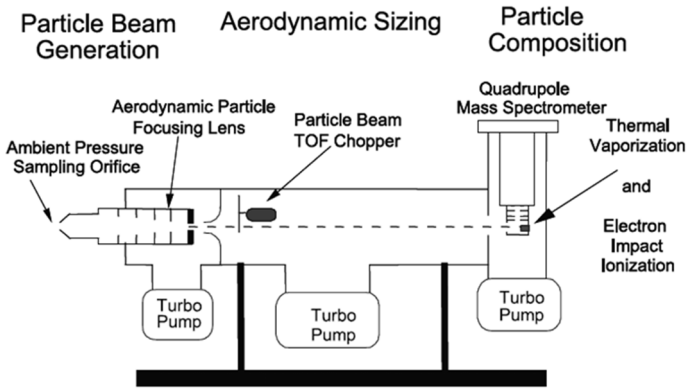


Figure 18 : Schéma d'un AMS avec un spectromètre de masse de type quadripolaire (Jimenez et al., 2003)

Le flux d'aérosol est prélevé et focalisé en un faisceau, grâce à un jeu de lentilles, sur une plaque d'impaction placée sous vide et chauffée à 600 °C par un filament de tungstène. Les particules sont immédiatement vaporisées puis ionisées par impact électronique et détectées par spectrométrie de masse. Les données générées permettent l'obtention d'un spectre de masse de la fraction particulaire non réfractaire. Il est essentiel de garder à l'esprit que du fait de l'utilisation de lentilles aérodynamiques, l'AMS ne permet de collecter efficacement que les particules dont la taille est comprise entre 100 et 1000 nm. L'information chimique obtenue n'est donc pertinente que dans cette fenêtre très spécifique. Par ailleurs, compte tenu de l'énergie générée par l'impact électronique, la fragmentation des molécules est importante. Une table de fragmentation doit être utilisée pour déconvoluer les signaux relatifs aux différentes espèces chimiques (exemple Figure 19). Les différents fragments peuvent être attribués à chaque espèce chimique ce qui permet de déterminer la contribution de différentes familles présentes

dans la matière particulaire. De manière à obtenir une meilleure résolution et une meilleure sensibilité de l'instrument, le quadripôle du spectromètre de masse peut être remplacé soit par un « TOF » soit par un « HR-TOF » (Canagaratna et al., 2007).

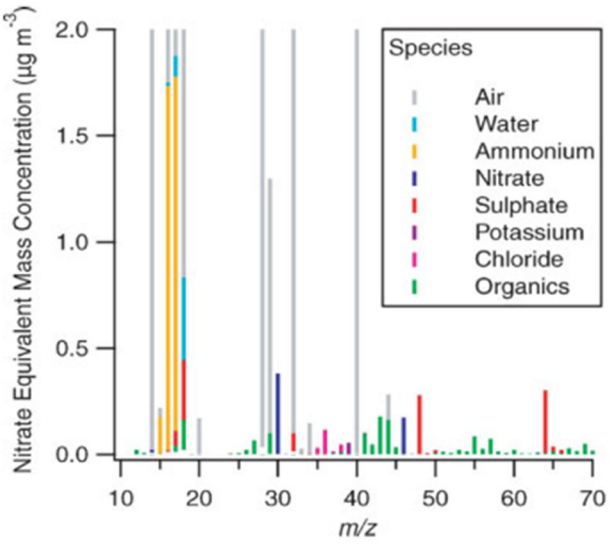


Figure 19 : Exemple de spectre de masse obtenu par AMS de la matière particulaire non réfractaire dans les PM_1 avec identification des différents fragments attribués à chaque espèce ou famille chimique (air, eau, ammonium, nitrate, sulfate, potassium, chlorure et fraction organique) (Allan et al., 2004).

L'ACSM (en anglais, « Aerosol Chemical Speciation Monitor »), une version simplifiée de l'AMS est en voie de large dissémination dans la communauté scientifique aussi bien que dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Celui-ci d'une résolution modérée ne fournit pas d'informations sur la granulométrie. Cette technique de mesure permet d'avoir accès de façon facilitée à la spéciation chimique des PM_1 (ammonium, nitrate, sulfate, potassium, chlorure et fraction organique) notamment lors d'épisodes de pollution (Petit et al., 2015).

La détermination des composantes globales de la matière particulaire sont des données indispensables. Les différentes méthodes détaillées présentent des pas de temps courts et apportent les unes et les autres des informations complémentaires à la caractérisation chimique de l'AOS (Figure 20). Nénamoins, ces méthodes n'étant pas exhaustives, elles ne permettent pas la compréhension des différents processus de formation de l'AOS. La caractérisation à l'échelle moléculaire des composés oxygénés est donc nécessaire pour améliorer la représentation de l'AOS en vue d'incorporer ces données dans les modèles atmosphériques.

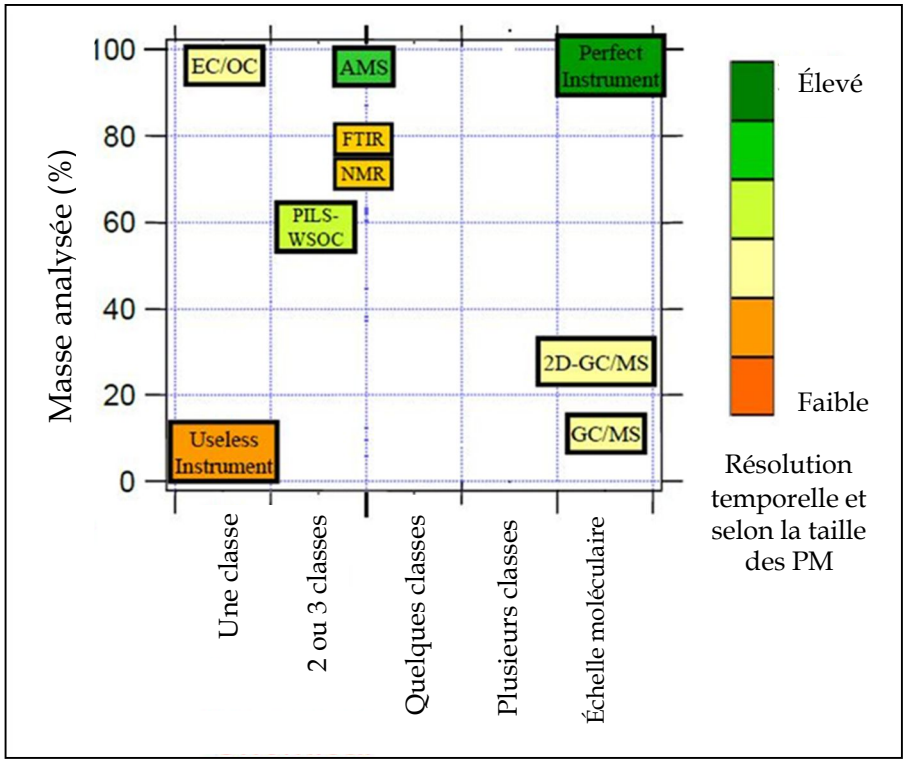


Figure 20 : Représentation 3D présentant la complémentarité des méthodes d'analyse permettant d'accéder à la composition chimique de l'aérosol organique (d'après Hallquist et al., 2009)

I.3.b.ii. Analyse de la composition à l'échelle moléculaire

- Phase gazeuse

La technique la plus répandue (pas de temps de la dizaine de seconde) pour la mesure des COV ou COVO en phase gazeuse est le PTR-MS (en anglais, « Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer »). Cet appareil a été mis au point dans les années 90 (Hansel et al., 1995) et est basé sur une méthode d'ionisation douce limitant la fragmentation des composés : la protonisation.

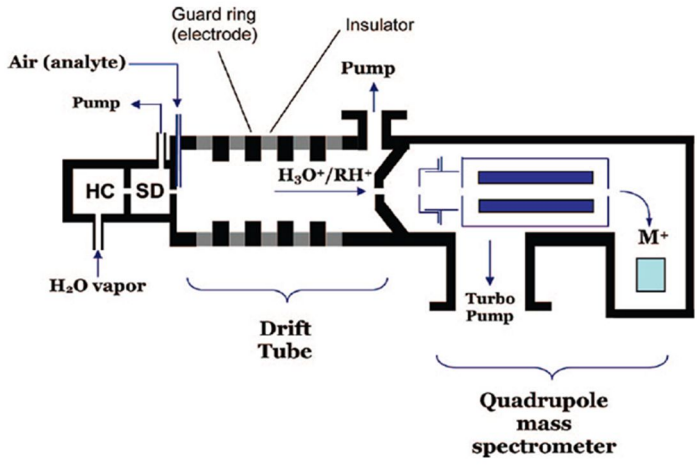


Figure 21 : Schéma simplifié d'un PTR-MS (Blake et al., 2009)

Les différentes composantes de ce système sont présentées sur la Figure 21 (Blake et al., 2009) : la source d'ionisation, la chambre réactionnelle (appelée « drift tube » sur le schéma) couplée à un spectromètre de masse quadripolaire. L'air est échantillonné via une ligne de prélèvement vers la chambre de réaction dans laquelle la protonisation a lieu selon la réaction d'ionisation suivante :

$$R + H_3O^+ \rightarrow RH^+ + H_2O$$

La réaction de protonisation est possible pour tous les composés ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau, soit la grande majorité des COV et COVO pouvant être quantifiés avec une grande sensibilité d'analyse (quelques pptv). Les espèces chimiques N_2, O_2, Ar et CO_2 possédant une affinité protonique inférieure à celle de l'eau ne sont donc pas détectées et n'interfèrent donc pas dans l'analyse. L'identification des composés, via les spectres de masse, se fait sur la seule base de leur masse molaire (pic [M+1] obtenu). L'utilisation seule de la spectrométrie de masse entraîne ainsi des difficultés dans l'identification des composés à savoir :

- la non-détectabilité des espèces ayant une affinité protonique inférieure à l'eau (ex: alcanes supérieurs à C_{11}, glyoxal, ...)
- la non-spécificité des composés de même masse molaire (méthacroléine et méthyl vinyl cétone, les deux principaux produits d'oxydation de première génération de l'isoprène)
- l'identification difficile pour les composés inconnus détectés
- la fragmentation (malgré une méthode douce) de certains composés complexifiant l'interprétation des spectres de masse

Des études ont depuis apporté des modifications au système en élargissant le mode d'ionisation à d'autres espèces chimiques telles que NH_4^+, NO^+ et O_2^+. Le changement du simple quadripôle du spectre de masse est aussi l'objet de nombreux développements analytiques avec l'utilisation d'autres analyseurs tels que les trappes ioniques ou les TOF (en anglais, « Time Of Flight ») permettant d'améliorer la sensibilité d'analyse et d'obtenir des spectres de masse de plus haute résolution (quelques exemples : Graus et al., 2011; Kaser et al., 2013; Thornberry et al., 2009).

Des méthodes de chromatographie en ligne sont également développées pour l'analyse de la phase gazeuse. La séparation des différents COV présents dans l'air permet d'apporter des informations complémentaires à la mesure PTR-MS. L'objectif ici est de garder une résolution temporelle élevée tout en accédant à l'identification de la composition chimique à l'échelle moléculaire. Les COV analysés pouvant être de volatils à très volatils, l'emploi de la chromatographie gazeuse est privilégié. La pré-concentration peut être réalisée par l'intermédiaire de différents supports notamment via l'utilisation de membranes (Ras et al., 2009). La détection se fait dans ce cas généralement par détecteur à ionisation de flammes (« FID » en anglais pour « Flame Ionisation Detector ») ou par spectrométrie de masse (« en

anglais, « Mass Spectrometer ») (quelques exemples : Barreira et al., 2015; Garzón et al., 2015; Kajos et al., 2015; Valach et al., 2014).

- Phase particulaire

Le couplage du PILS avec la chromatographie ionique (cf. p.61) permet la mesure d'un grand nombre d'espèces organiques dans leur état ionique dépendant du pH de collection et d'analyse : classiquement chlorure, nitrate, sulfate, pour les anions et sodium, ammonium, potassium, magnésium calcium pour les cations (Perrino et al., 2015; Xue et al., 2011) mais aussi acétate, formate, oxalate, MSA (Orsini et al., 2003; Sciare et al., 2011).

Par ailleurs, d'autres auteurs rapportent l'emploi du PILS couplé à d'autres techniques d'analyse telles que la GC-MS (Parshintsev et al., 2009) permettant de mesurer des espèces tels que l'α-pinène, le pinonaldéhyde et les acides cis-pinonique et pinique. D'autres encore réalisent le couplage avec la UPLC/ESI-Q-TOFMS (Zhang et al., 2016a) et obtiennent la mesure d'espèces aussi diverses que l'adénine, l'adonitol , le sorbitol , l'acide adipique , l'acide vanillique, l'acide azélaïque, l'acide cis-pinonic ou encore l'acide palmitique.

Pour permettre le développement de techniques à haute résolution structurale, certaines techniques basées sur la spectrométrie de masse en tandem (noté MS/MS ou MS^n) associent différents analyseurs (de Hoffman, 1996). Le principe est basé sur une double fragmentation des composés qui permet ainsi d'apporter des informations structurales supplémentaires pour des composés inconnus. Plusieurs études (quelques exemples, Fujiwara et al., 2014; Kitanovski et al., 2011; Liu et al., 2015; Nguyen et al., 2011) utilisent un triple quadripôle pour identifier la composition de l'AOS notamment des acides carboxyliques, des HAP, des oxy et nitro-HAP mais aussi des oligomères issus de la photooxydation de l'isoprène à faibles et forts niveaux de NO_x. D'autres systèmes tels que des trappes ioniques, des systèmes QTOF permettent également d'accéder à la complexité de la composition de l'aérosol (Gómez-González et al., 2008; Kahnt et al., 2014; Szmigielski et al., 2007b; Visentin et Pietrogrande, 2014; Yasmeen et al., 2012).

Le développement d'instruments présentant l'utilisation d'un double système chromatographique (GC x GC ou LC x LC) permet quant à lui, par rapport au système unique, une amélioration des limites de détection et des capacités de séparation permettant d'élargir la gamme de composés (Hamilton et al., 2004; Parshintsev et Hyötyläinen, 2015). Des méthodes de chromatographie en ligne sont également développées pour l'analyse de la phase particulaire sur le même principe que pour l'analyse de la phase gazeuse. Néanmoins, la difficulté réside ici dans le prélèvement des particules. Un appareil, le TAG-GC/MS-FID (« Thermo-desorption Aerosol GC/MS-FID) a été développé par Williams et al. (2006). Il permet de suivre l'évolution de la composition chimique sur des pas de temps d'une dizaine de minutes pour les composés peu polaires et faiblement fonctionnalisés.

Une des contraintes de l'analyse par chromatographie gazeuse réside dans la gamme des composés analysés qui est limitée aux composés faiblement polaires excluant ainsi une grande partie des composés secondaires. Une des possibilités pour contourner ce problème consiste à faire réagir, avant l'analyse, les composés cibles avec un agent de dérivatisation de manière à former des « substituts » (exemple avec la BSTFA utilisée pour l'analyse par SFE-GC/MS). L'agent de dérivatisation doit être sélectif et être ajouté en excès pour permettre la dérivatisation de l'intégralité des fonctions ciblées.

L'une des méthodes les plus employées repose sur l'utilisation de cartouches commerciales de silice pré-imprégnées en DNPH (2,4-DiNitroPhénylHydrazine) pour l'analyse des composés carbonylés tels que le formaldéhyde ou l'acroléine, suivie d'une analyse en HPLC (en anglais, « High Performance Liquid Chromatography ») (par exemple, Hagino et Nakayama, 2010; Uchiyama et Otsubo, 2008). Dans le cas des composés carbonylés, l'étape de dérivatisation permet l'obtention de composés moins polaires et leur détection à des niveaux de concentrations plus faibles. D'autres agents tels que la PFBHA (*O*-(2,3,4,5,6-PentaFluoroBenzyl)HydroxylAmine) sont également employés pour la détection des composés carbonylés. En ce qui concerne, les composés hydroxylés, la dérivatisation est une étape indispensable pour permettre d'augmenter la volatilité des composés analysés et pouvoir ainsi les détecter, les méthodes de silylation avec la BSTFA (*N,O*-bis(trimethylsylil)-trifluoroacetamide), notamment, sont utilisées (Chiappini et al., 2006b; Flores et Doskey, 2015; Pietrogrande et al., 2009; Schoene et al., 1994).

Pashynska et al. (2002) ont ainsi développé une méthode par GC couplée à un spectromètre de masse de type trappe d'ions avec une étape de dérivatisation à la MSTFA (N-Trimethylsilyl-N-methyl trifluoroacetamide). À partir de cette méthode, des produits d'oxydation de l'isoprène et de l'α-pinène, notamment les 2-méthyls tétrols, l'acide 2-méthylglycérique, l'acide pinique ou encore l'acide 3-méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique, présentant des rapports O/C élevés ont ainsi pu être identifiés et quantifiés au-dessus d'une forêt en Finlande (Kourtchev et al., 2005, 2008a).

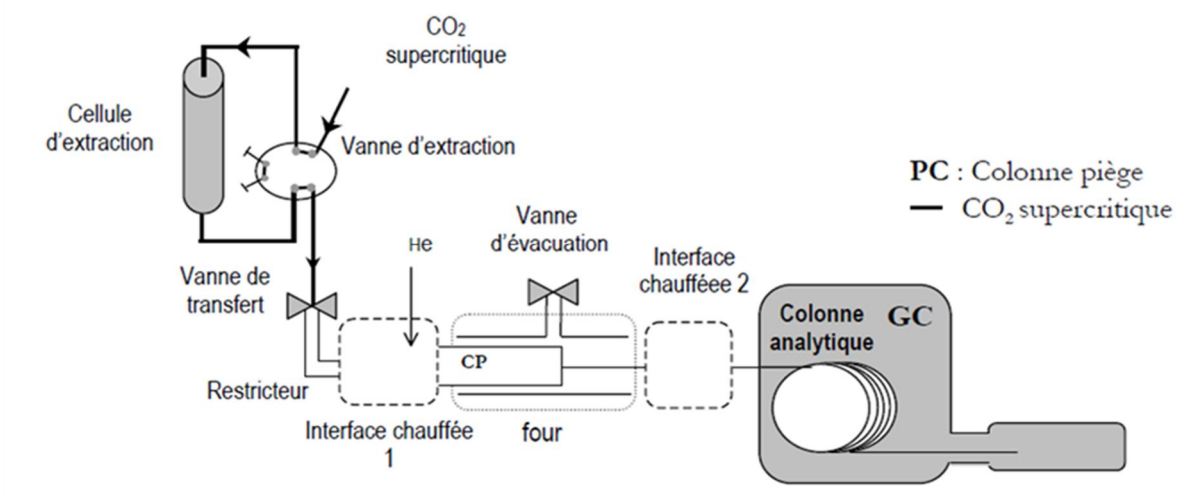


Figure 22 : Schéma de la méthode d'extraction par CO_2 supercritique par SFE-GC/MS (Chiappini et al., 2006)

Chiappini et al (2006a) ont, quant à eux, développé une technique d'analyse par SFE-GC/MS (en anglais, « Supercritical Fluid Extraction-GC/MS) (Figure 22). L'extraction des composés est ainsi réalisée par fluide supercritique (CO_2) avec une étape de dérivatisation *in situ* (dans l'injecteur) des analytes via l'utilisation de la BSTFA pour l'identification et la quantification de composés fonctionnalisés, tels que des acides carboxyliques, issus de l'ozonolyse du sabinène. L'extraction des composés dépend en partie de la solubilité des analytes dans le CO_2 supercritique qui présente un fort pouvoir de solvatation. Cette méthode permet de s'affranchir des étapes de prétraitement avant l'analyse et présente un temps de préparation réduit.

Une méthode, qui permet également de s'affranchir de ces étapes de préparation ainsi que de l'utilisation de solvants, est la thermo-désorption (TD). Cette technique, qui repose sur la volatilisation des composés adsorbés, est particulièrement adaptée pour les composés semi-volatils qui constituent l'AOS aussi bien pour la phase particulaire que pour la phase gazeuse. L'avantage de ce type de méthode repose sur la disponibilité d'instruments commerciaux avec une automatisation complète de l'analyse, une meilleure sensibilité nécessitant de faibles quantités d'échantillon et un temps de préparation réduit entraînant des risques moindres quant à la perte des composés analysés et à la contamination des échantillons (Hays et Lavrich, 2007; Parshintsev et Hyötyläinen, 2015). Bates et al. (2008) et van Drooge et al. (2009) utilisent ce système pour permettre l'identification et la quantification des HAP présents dans la matière particulaire atmosphérique alors que Ding et al. (2009) l'emploient pour la spécification des HAP, des alcanes, des hopanes et des stéranes dans les $PM_{2,5}$.

Les méthodes d'analyse de l'AOS sont ainsi nombreuses et apportent des éléments de réponse quant à sa spéciation chimique. Néanmoins, l'aspect multiphasique de l'AOS n'est généralement pas pris en compte dans ces approches, le prélèvement et l'analyse de la phase gazeuse étant souvent dissociés de la phase particulaire.

I.3.b.iii. Traitement statistique des mesures

À partir de ces données obtenues en composantes globales ou à l'échelle moléculaire, la détermination de la contribution de la part anthropique de celle biogénique est un paramètre clé pour mieux contrôler les émissions d'aérosols et mettre en place des politiques de gestion adaptées. Des modèles statistiques (Liang et al., 2016) ont été développés tels que la PMF (Positive Matrix Factorization), la PCA (Principal Component Analysis) ou la CMB (Chemical Mass Balance), pour permettre d'identifier le profil chimique et la variabilité temporelle de chaque type de source. Il est à noter que ces modèles dits « source-récepteur » sont fortement contraints par le nombre et la précision des données d'entrée.

Dans le cas de la PMF, la détermination de l'origine de la matière organique particulaire est réalisée à partir soit de mesures en continu, soit à partir de mesures pour lesquelles le prélèvement est découplé de l'analyse (Petit, 2014).

Dans le cas de mesures en continu, il est possible d'utiliser les spectres de masses générés par l'AMS comme données d'entrée de la PMF pour permettre une déconvolution des spectres de masses et caractériser ainsi la matière organique en minimum deux composantes : HOA (en anglais, « Hydrocarbon like Organic Aerosol ») et OOA (en anglais, « Oxygenated Organic Carbon »), cette dernière pouvant être discriminée en SV-OOA (en anglais, « Semi-Volatility-OOA ») et LV-OOA (en anglais, « Low Volatility-OOA »). Ces différentes composantes de la matière organique particulaire correspondent à des états d'oxydation différents. La composante HOA est évaluée comme étant faiblement oxygénée (O/C ≈ 0,16) contrairement à l'OOA, considérée d'origine secondaire, plus oxygénée (O/C ≈ 0,60). Les deux composantes SV et LV-OOA apportent des compléments d'information sur la fraction secondaire notamment des indications sur la volatilité. Ainsi, le SV-OOA est associé à une matière particulaire plutôt volatile, contrairement au LV-OOA considéré très peu volatile. La distinction des deux fractions est réalisée via les spectres de masse à partir de fragments caractéristiques. Le rapport m/z 44 correspond à la fragmentation de l'ion CO_2^+, marqueur de la fragmentation des acides carboxyliques qui présentent de faibles pressions de vapeur saturante associés alors à la fraction peu volatile de l'AOS et donc au LV-OOA. Le rapport m/z 43, quant à lui, correspond à la fragmentation de l'ion $C_2H_3O^+$, marqueur de la fragmentation des espèces oxygénées hors acides carboxyliques et est attribué au SV-OOA. Ces deux fragments sont ainsi utilisés pour avoir une représentation (Figure 23) (Ng et al., 2010) de l'état d'oxydation de la matière particulaire. Ces informations ne permettent, cependant, pas d'apporter des éclaircissements quant aux mécanismes de formation de la fraction secondaire.

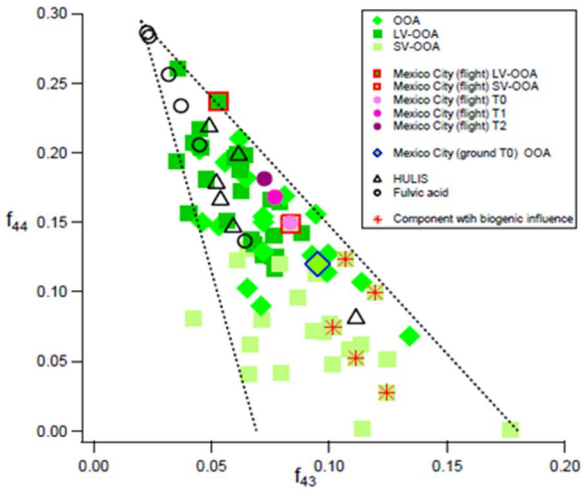


Figure 23 : f_{44} versus f_{43} représentant l'état d'oxydation de la matière secondaire analysée par AMS sur différents sites d'études (Ng et al., 2010)

Dans le cas où la PMF est employée avec des méthodes de prélèvements différés par rapport à l'analyse, le choix des composés implémentés dans le modèle est fondamental puisqu'ils contribuent à la détermination des profils chimiques et donc à la détermination du type de source (Lin et al., 2010; Pant et Harrison, 2012; Taiwo et al., 2014). Des sources primaires comme le trafic automobile et/ou maritime, le chauffage au bois, les émissions industrielles, les sels de mer ou les poussières terrigènes peuvent être ainsi mises en évidence (Belis et al., 2013). Pour les sources secondaires, seule la fraction inorganique (riche en sulfate ou nitrate) est généralement identifiée et très rarement les facteurs spécifiques à l'AOS (Waked et al., 2014; Wang et al., 2012).

Déterminer la composition chimique de l'AOS, à l'échelle moléculaire, est donc essentiel pour d'une part, comprendre les mécanismes de formation de la matière organique particulaire secondaire et d'autre part, pour connaître le type de sources à l'origine de l'AOS.

I.3.c. L'AOS entre phase gazeuse et phase particulaire

Comprendre les mécanismes et donc les paramètres régissant le partage des COSV entre phase gazeuse et phase particulaire est fondamental pour mieux paramétrer la formation et l'évolution de l'AOS. Un coefficient de partage théorique $K_{p,i}$, est défini à partir des équilibres thermodynamiques pour le passage d'un $COSV_i$ en phase particulaire (Pankow, 1994b) :

$$K_{p,i}(théorique) = \frac{1}{p_{L,i}^0} \times \left[\frac{N_s a_{tsp} T e^{(Q_1 - Q_V)/RT}}{1600} + \frac{760 RT f_{om}}{MW_{om} \zeta_i 10^6} \right]$$

avec
- $p_{L,i}^0$: pression de vapeur saturante du composé i sous forme liquide (Torr)
- N_s : concentration surfacique en sites d'adsorption (sites. cm^{-2})
- a_{tsp} : surface spécifique du substrat d'adsorption ($m^2 . g^{-1}$)
- T : température (K)
- R : constante des gaz parfaits ($8{,}2 \times 10^{-5}$ $m^3 . atm . mol^{-1} . K^{-1}$)
- Q_1 : enthalpie de désorption du composé i ($kJ . mol^{-1}$)
- Q_V : enthalpie de vaporisation du composé i liquide ($kJ . mol^{-1}$)
- f_{om} : fraction massique de TSP correspondant à l'OM disponible pour l'absorption
- MW_{om} : masse molaire moyenne des composés constituant l'OM ($g . mol^{-1}$)
- ζ_i : coefficient d'activité du composé i dans la phase organique particulaire

Deux phénomènes sont considérés dans le passage d'un COSV en phase particulaire : le phénomène d'adsorption sur une surface solide et celui d'absorption lorsque la particule est constituée de liquide

organique. Ce coefficient comprend ainsi deux termes (entre parenthèses) qui traduisent respectivement les équilibres thermodynamiques régissant ces mécanismes.

Les travaux de Liang et al. (1997) ont mis en évidence la prédominance du phénomène d'absorption par rapport à l'adsorption dans la formation de l'AOS en zone urbaine. Le coefficient de partage théorique $K_{p,i}$ est ainsi réduit au seul terme d'absorption. C'est ce paramètre qui est utilisé comme tel dans les modèles pour déterminer la masse d'AOS finale :

$$K_{p,i}(théorique) = \frac{760RTf_{om}}{MW_{om}\zeta_i 10^6 p^0_{L,i}}$$

Un paramètre clé pour définir cet équilibre est la pression de vapeur saturante $p^0_{l,i}$ qui gouverne le passage en phase condensée. Or Goldstein et Galbally (2007) ont mis en évidence la variabilité de ce paramètre et ce, même pour des composés appartenant à une même famille (Figure 24). Ainsi, une molécule possédant 5 atomes de carbone peut voir sa pression de vapeur saturante varier entre 1 et 10^{-8} atm ce qui influence fortement la capacité du composé à passer ou non en phase particulaire. La détermination à l'échelle moléculaire de la composition de l'AOS est donc essentielle pour paramétrer le partage de ses constituants et leur évolution.

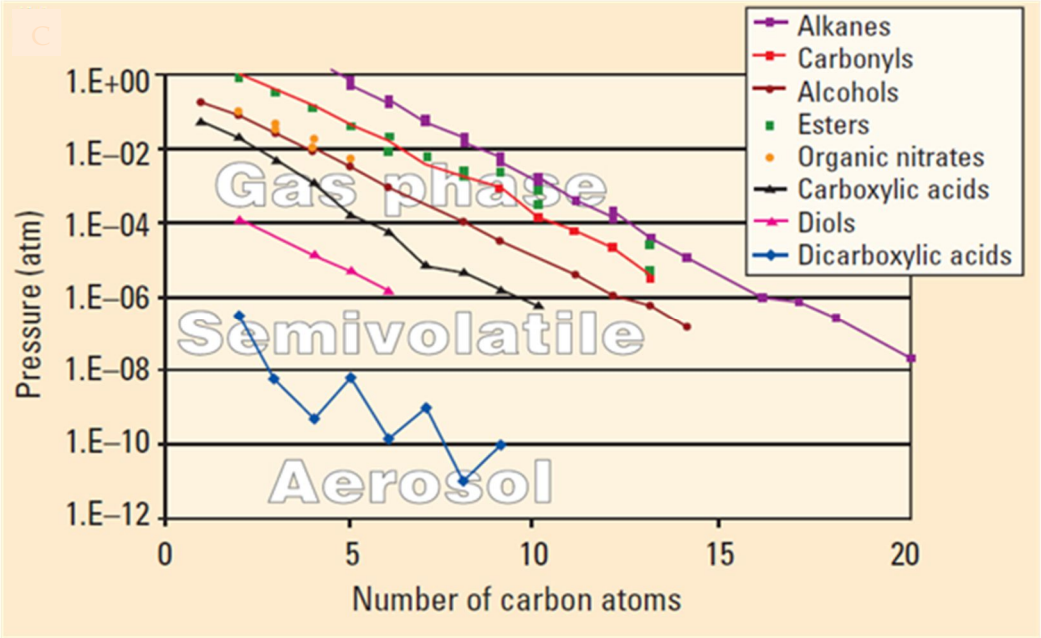


Figure 24 : Estimation de la pression de vapeur saturante pour des familles de composés organiques en fonction du nombre de carbones de la molécule (Goldstein et Galbally, 2007)

Par ailleurs, différentes études remettent en question la considération seule du phénomène d'absorption et donc de l'état liquide ou semi-liquide permanent de l'aérosol organique. Virtanen et al. (2010) ont mis en évidence l'état semi-solide que peuvent prendre les particules en environnement réel, au-dessus

d'une forêt boréale pour une humidité relative comprise entre 10 et 20 %. Bateman et al. (2015) ont montré, en laboratoire, l'influence de l'humidité relative et celle du précurseur dans l'évolution de l'état physique des particules passant de semi-solide à liquide. Ce changement dans l'état physique des particules se fait à 40 % d'humidité relative pour l'isoprène et à 70 % pour les composés issus de l'oxydation du toluène ou de l'α-pinène. Du fait de la viscosité élevée, limitant les phénomènes de diffusion, les réactions chimiques au cœur des particules peuvent être réduites et alors limitées à la surface de l'aérosol.

La validité de l'équilibre instantané entre la phase gazeuse et celle particulaire ainsi que la prédominance systématique du phénomène d'absorption pour le passage en phase condensée se posent. Or estimer des coefficients de partage théoriques réalistes est essentiel pour déterminer la quantité d'AOS formé. Dans ce contexte, il est primordial de vérifier les différents coefficients de partage théoriques de façon expérimentale et ce, en environnement réel. Pankow (1994a) définit un coefficient de partage expérimental comme suit :

$$K_{p,i}(expérimental) = \frac{F_i/_{TSP}}{A_i} = \frac{F_i/_{(M_{om} \times f_{om})}}{A_i}$$

avec
- F_i : concentration du composé i en phase particulaire (ng/m^3)
- A_i : concentration du composé i en phase gazeuse (ng/m^3)
- TSP : concentration massique totale en particule (µg/m^3)
- M_{om} : concentration massique de l'OM (µg/m^3)
- f_{om} : fraction massique de TSP correspondant à l'OM disponible pour l'absorption

Compte tenu de leur importance pour la modélisation de la masse d'AOS mais aussi compte tenu de ce qu'ils apportent comme informations sur l'état physico-chimique des particules, nous nous donnons l'objectif de vérifier que les coefficients de partage théoriques utilisés par les modèles sont en accord avec ceux déterminés sur le terrain.

I.3.d. Approche traceurs – Origine du carbone organique secondaire

L'estimation de l'impact des espèces primaires issues des sources biogéniques et de celles issues des sources anthropiques s'avère *a priori* moins complexe que pour les processus secondaires. Pour permettre une estimation de la propension des sources biogéniques et de celles anthropiques à former de l'AOS, la détermination de la composition chimique à l'échelle moléculaire est fondamentale pour permettre l'identification de molécules appelées « traceurs ».

Par définition, un traceur doit présenter les caractéristiques suivantes :

- se trouver en quantité suffisante dans l'atmosphère pour être détecté
- être émis par une source unique ou bien caractérisée (composé primaire) ou spécifique de l'oxydation d'un précurseur (composé secondaire), une distinction est alors faite entre traceur de source et traceur de processus.
- être peu réactif

Un traceur de source est émis directement par la source elle-même (composé primaire). Le traceur étudié est alors spécifique de la source et permettra d'évaluer la contribution de la source à former de l'aérosol. Les variations temporelles du traceur et les gammes de concentrations obtenues permettront de juger de la force et de la variabilité temporelle de la source même. Par exemple, les hopanes et les stéranes sont utilisés comme traceurs des émissions par les voitures et le lévoglucosan, issu de la biodégradation de la cellulose, est considéré comme traceur de la combustion de biomasse (van Drooge et Ballesta, 2009; Gao et al., 2012; Simoneit et al., 1999; Zielinska et al., 2004).

Les traceurs de processus sont, quant à eux, formés à la suite de l'oxydation des sous-produits d'oxydation d'un précurseur. Le traceur de processus et son précurseur sont ainsi séparés par plusieurs générations d'oxydation. Le traceur de processus permet de rendre compte de l'impact de la source à plus grande échelle de temps.

La notion de réactivité des traceurs reste sujette à caution car ils présentent nécessairement (comme tout composé dans l'atmosphère) un temps de vie atmosphérique limité et peut être éliminé via des processus de photolyse ou de fragmentation (sans même mentionner les puits atmosphériques). L'emploi du mot « marqueur » à la place de celui de « traceur » est dans ce cas privilégié par certains auteurs (Nozière et al., 2015). Dans ce manuscrit de thèse, les traceurs étudiés sont des traceurs de processus à un état d'oxydation avancé (rapport O/C élevé) avec des durées de vie estimées suffisamment longues (de quelques heures à plusieurs jours) pour que les composés soient considérés peu réactifs sur des périodes de temps données. Le terme de « traceur » est donc ici conservé.

Le Tableau 4 présente différents traceurs de processus utilisés dans la méthode développée par Kleindienst et al. (2007) pour estimer les contributions des sources anthropiques et celles des sources biogéniques. Les différents traceurs ont pu être identifiés lors d'études combinant des expériences en chambre de simulation et des prélèvements sur le terrain. Néanmoins, hormis pour les traceurs de l'isoprène (Claeys, 2004; Claeys et al., 2004) et certains du pinène, notamment le MBTCA, les acides pinique et pinonique (Capouet et al., 2008; Jenkin et al., 2000; Müller et al., 2012; Szmigielski et al., 2007a), peu d'études détaillent le mécanisme de formation des différents traceurs d'où la difficulté d'estimer leur génération d'oxydation. Du fait que les traceurs soient très fonctionnalisés (présence de

plusieurs fonctions, cétones, alcools ou acides carboxyliques), ils ne sont certainement pas issus de la première mais de la deuxième ou de la troisième génération.

Tableau 4 : Liste actualisée des traceurs de processus pour estimer les contributions des sources biogéniques et anthropiques à former de l'aérosol organique secondaire (à partir de Kleindienst et al., 2007 et références ci-après)

Traceur (ID et Noms)		MM (g/mol)	Précurseur	Type de Source
A-1	Acide 3-Isopropylpentanedioique [a]	174	α-pinène *d*-limonène	biogénique
A-2	Acide 3-Acetylpentanedioique [a]	174	α et β-pinène, *d*-limonène	
A-3	Acide 3-Méthyl-1,2,3-butanetricarboxylique (MBTCA) [b]	204	α-pinène	
A-4	Acide 3-Acétylhexanedioique [a]	188	α et β-pinène, *d*-limonène	
A-5	Acide 3-Hydroxyglutarique (HGA) [c]	148	α-pinène	
A-6	Acide 3-Hydroxy-4,4-dimethylglutarique [c]	176	α-pinène	
A-7	Acide 3-(2-hydroxy-éthyl)-2,2-diméthyl-cyclobutane-carboxylique [a]	172	α et β-pinène	
PA	Acide Pinique [d]	186	α et β-pinène	
PNA	Acide Pinonique [d]	184	α et β-pinène	
C-1	Acide β-Caryophyllinique [e]	254	β-Caryophyllène	biogénique
C-2	Acide β-Nocaryophyllonic acid [f]	254	β-Caryophyllène	
C-3	Acide 3,3-Diméthyl-2-(3-oxobutyl) cyclobutanecarboxylique [f]	198	β-Caryophyllène	
I-1	Acide 2-Méthylglycérique [g]	120	Isoprène	biogénique
I-2	2-Méthylthreitol [g, h]	136	Isoprène	
I-3	2-Méthylérythritol [g, h]	136	Isoprène	
M-1	2,3-Dihydroxyisopentanol (DHIP) [i]	120	MBO	biogénique
P-1	Acide Phtalique [j]	166	Naphtalène (+ substituts méthylés)	anthropique
T-3	Acide 2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoique (DHOPA) [k]	148	Toluène	anthropique

Études dans lesquelles les traceurs ont été mis en évidence : [a] Jaoui et al. (2005) ; [b] Szmigielski et al. (2007a) ; [c] Claeys et al. (2007) ; [d] (Yu et al., 1999b) ; [e] Jaoui et al. (2007) : [f] van Eijck et al. (2013) ; [g] Claeys et al. (2004b) ; [h] Claeys (2004a) ; [i] Jaoui et al. (2012) ; [j] Kleindienst et al. (2012) ; [k] Kleindienst et al. (2004)

L'approche « traceurs » mise au point par Kleindienst et al., (2007) permet de déterminer la contribution de chaque précurseur à former du carbone organique secondaire. La première étape de la méthode consiste à calculer les fractions massiques d'AOS, $f_{AOS,hc}$, pour un précurseur donné. Ces fractions massiques sont établies à partir d'expériences en chambre de simulation. Au cours de ces expériences, les précurseurs ciblés dans le Tableau 4 sont oxydés individuellement pour différents niveaux de NO_x. Pour chaque précurseur oxydé, les concentrations des traceurs correspondant sont alors déterminées.

La fraction massique d'AOS correspondant à l'oxydation d'un précurseur spécifique est calculée comme suit :

$$f_{AOS,hc} = \frac{\sum[traceur]}{[AOS]}$$

avec
- $f_{AOS,hc}$: fraction massique d'AOS pour un précurseur donné
- [traceur] : concentration du traceur (ng/m³)
- [AOS] : concentration totale d'AOS (ng/m³)

À partir des expériences en chambre, le rapport [AOS]/[COS] (COS pour « Carbone Organique Secondaire ») est également déterminé. La mesure de la concentration en AOS est réalisée par gravimétrie et celle du COS par mesure thermo-optique pour la détermination de l'OC-EC (la totalité des particules et du carbone est d'origine secondaire). Ce rapport permet ainsi d'obtenir la fraction massique de carbone organique secondaire, $f_{COS,hc}$, formé suite à l'oxydation du précurseur donné :

$$f_{COS,hc} = \frac{\sum[traceur]}{[AOS]} \times \frac{[AOS]}{[COS]}$$

avec
- $f_{COS,hc}$: fraction massique de COS pour un précurseur donné
- [traceur] : concentration du traceur (ng/m³)
- [AOS] : concentration totale d'AOS (ng/m³)
- [COS] : concentration totale de COS (ng/m³)

Plusieurs expériences sont réalisées pour un seul précurseur afin d'obtenir une estimation moyenne des fractions massiques d'AOS et de COS dans différentes conditions d'oxydation.

La deuxième étape consiste à appliquer les fractions massiques ainsi obtenues aux données terrain. Pour ce faire, la concentration de chaque traceur est déterminée dans les échantillons. Il est alors possible de déterminer la contribution d'un précurseur à former du COS par rapport à la quantité d'OC totale :

$$\Phi_{COS,hc} = \frac{\sum[traceur]_{éch}}{[OC]_{éch} \times f_{COS,hc}}$$

avec
- $\Phi_{COS,hc}$: contribution du précurseur à former du COS par rapport à l'OC total
- $[traceur]_{éch}$: concentration du traceur dans l'échantillon (ng/m³)
- $[OC]_{éch}$: concentration d'OC dans l'échantillon (ng/m³)
- $f_{COS,hc}$: fraction massique de COS pour un précurseur donné

Cette approche présente certaines limites. D'une part, une des premières hypothèses de cette méthode réside dans le fait que les fractions massiques obtenues en chambre de simulation sont identiques à celles obtenues sur le terrain. Or les expériences en chambre présentent une vue simplifiée de l'atmosphère et ne reproduisent évidemment pas parfaitement les conditions réelles d'où l'intérêt de réaliser l'oxydation des précurseurs dans différentes configurations. De plus, les différentes fractions massiques obtenues, $f_{AOS,hc}$ ou $f_{COS,hc}$, au cours des expériences en chambre pour un précurseur donné varient de 30 à 50 % en fonction des conditions d'oxydation, induisant une source d'incertitude supplémentaire. L'emploi de traceurs spécifiques est également fondamental dans cette étude. Or, pour certains traceurs, des sources primaires peuvent également exister comme dans le cas de l'acide phtalique ou ne pas être encore identifiées. Pour finir, l'extrapolation de la contribution d'un précurseur à former du COS pour des classes de composés ne présentant qu'un seul traceur reste problématique. Des études complémentaires pour la détermination de traceurs supplémentaires notamment pour les composés anthropiques doivent être menées.

Cette méthode reste une première approche pour estimer la contribution des différents précurseurs à former de l'AOS. Différentes études ont ainsi conduit à une première estimation de la contribution respective des sources biogéniques et anthropiques dans les niveaux d'AOS mesurés (Ding et al., 2012; Feng et al., 2013; Lewandowski et al., 2008; Offenberg, 2011; Yang et al., 2016). (Ding et al., 2014) ont pu ainsi mettre en évidence que, dans six régions en Chine, l'isoprène (46 ± 14 %) et les composés aromatiques (27 ± 8 %) sont les principaux contributeurs aux niveaux de COS, notamment en Chine du Nord où les composés aromatiques (concentrations élevées en acide 2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoique ou DHOPA) contribuent majoritairement à la formation d'AOS.

I.3.e. Modélisation de l'AOS

Des différences entre modèles atmosphériques et mesures au sol de la matière organique sont observées du fait des grandes incertitudes liées aux processus de formation (Hallquist et al., 2009; Heald et al., 2005; Kanakidou et al., 2005; Kroll et Seinfeld, 2008; Nozière et al., 2015; Spracklen et al., 2011; Volkamer et al., 2006; Ziemann et Atkinson, 2012).

La majorité des modèles de grande échelle utilisent généralement le modèle VBS (en anglais, « Volatility Basis Set ») (Donahue et al., 2006) qui permet de tenir compte de la volatilité des espèces semi-volatiles constituant l'aérosol organique secondaire en regroupant les différents composés par classes de pression de vapeur saturante. L'incorporation de ce module dans des modèles régionaux ou globaux a permis d'améliorer l'approche du modèle « Two-product » (Odum et al., 1996) apparaissant parfois trop simpliste, au vu de la complexité des processus conduisant à la formation de l'AOS, et a aussi permis de réduire les différences entre modèles et observations dans certaines zones urbaines notamment (Hodzic et al., 2010; Lane et al., 2008; Shrivastava et al., 2011; Tsimpidi et al., 2010; Zhang et al., 2013).

Bien que les coefficients de partage théoriques ne soient pas explicites dans l'approche VBS, celle-ci est contrainte de façon empirique.

En outre, la mesure de la fraction organique avec le développement des AMS a permis des progrès dans l'identification des sources et des processus de formation de la matière organique particulaire (Aiken et al., 2009; Bahreini et al., 2005; Canagaratna et al., 2007; Huang et al., 2012; Jimenez et al., 2009; Zhang et al., 2011b). Ces avancées scientifiques ont entrainé un augmentation du degré de complexification dans la paramétrisation des modèles pour simuler la matière organique (Tsigaridis et al., 2014) avec notamment, le développement des modèles dits « explicites » ou « semi-explicites » qui ont pour objectif de détailler les différents schémas réactionnels d'oxydation sur plusieurs générations des précurseurs gazeux (Camredon et al., 2007, 2009; Jenkin, 2004; Jenkin et al., 2015; Li et al., 2015a; Pinho et al., 2005; Valorso et al., 2011).

Les hypothèses qui sous-tendent l'évaluation de la masse d'aérosol organique secondaire dans les modèles nécessitent d'être urgemment validées sur le terrain (cf. I.3.c. p.71). Par ailleurs, loin des sources, les contributions biogéniques ou/et anthropiques à former l'AOS, nécessitent également d'être estimées (cf. I.3.d p.73).

Le bassin méditerranéen caractérisé par une photochimie très active et la présence de sources biogéniques très intenses et en même temps très anthropisées apparaît comme un terrain d'étude potentiellement très intéressant pour documenter ces problématiques.

II. Cas d'étude : le bassin méditerranéen, « hot spot » de la pollution particulaire

II.1. Un bassin remarquable

Le bassin méditerranéen est un véritable carrefour entre trois continents avec du transport longue-distance des composés, aussi bien d'origine biogénique qu'anthropique (Caggiano et al., 2011; Perrone et al., 2013; Pikridas et al., 2013; Sprovieri et al., 2011). Ces importantes émissions de composés dans l'atmosphère, associées aux conditions de fort ensoleillement, favorisent la formation des polluants secondaires notamment l'ozone mais aussi les aérosols organiques secondaires.

II.1.a. Une géographie et des conditions climatiques particulières

Cette région caractéristique s'étend autour de la mer Méditerranée (en excluant la mer Noire) sur 4000 km d'ouest en est et sur 1600 km du nord au sud regroupant plus d'une vingtaine de pays répartis sur trois continents. La géographie de ce territoire (Figure 25) notamment la partie occidentale est caractérisée par la présence d'une ceinture de montagnes proches de la côte (Pyrénées, Massif Central, Alpes, Atlas). Ce relief est alors à l'origine de phénomènes de recirculation des masses d'air lorsque les grands vents (Tramontane, Mistral, Sirocco par exemple) ne dominent pas (Gangoiti et al., 2001). Cette recirculation entraine une accumulation des polluants et un vieillissement accru dans un contexte de photochimie très active.

Figure 25 : Géographie du bassin méditerranéen
(Source visuel : © FNSP - Sciences Po. Atelier de cartographie, 2008)

II.1.b. Un bassin anthropisé

Le bassin méditerranéen est caractérisé par de fortes densités de population avec l'implantation de grandes métropoles, réparties sur l'ensemble du bassin, telles que Marseille, Casablanca et Alger pour l'ouest du bassin et Athènes, Istanbul, Alep, Alexandrie et Le Caire pour la partie située à l'est.

En 2010, la population du bassin est estimée à un peu moins de 500 millions d'habitants dont près de 60 % du total vivent dans seulement 4 pays (Égypte, Turquie, Italie et France). La région a vu sa population augmenter entre 1970 et 2000 de plus de 50 % (Figure 26). Cette réalité est particulièrement vérifiée pour les zones littorales pour lesquelles la population est passée, entre 1970 et 2000, de 96 à 145 millions d'habitants avec des différences marquées entre la rive Nord qui contribue pour 17,2 % à cette augmentation et la rive Sud pour 84 %. Ce phénomène de littoralisation (près d'un tiers de la population vit sur le littoral) impose de fortes densités de population sur un espace restreint imposant une forte pression anthropique sur le milieu naturel (Courtel, 2011).

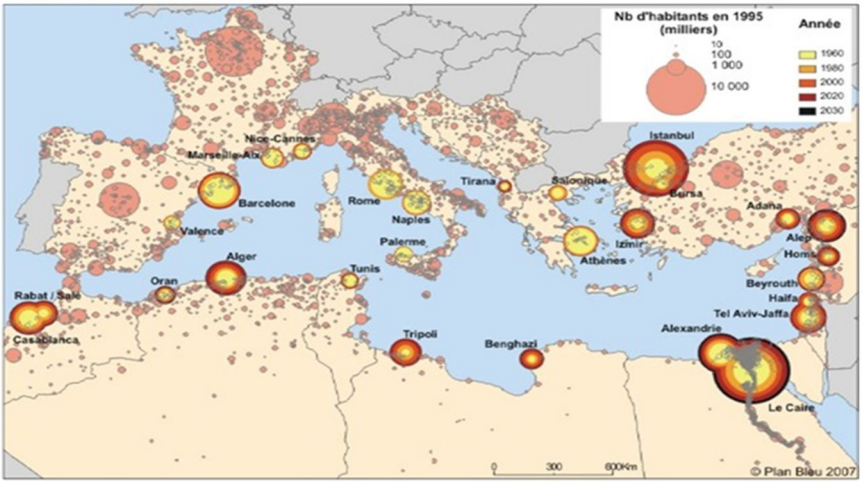


Figure 26 : Évolution de la population, en milliers d'habitants, entre 1960 et 2030 (estimations) pour différentes villes du bassin méditerranéen (Source visuel : Plan Bleu d'après Géopolis 1998 et United Nations Population Division. World Urbanization Prospects: The 2005 Revision)

La région Méditerranée est également la première région touristique du monde. En 2009, elle accueille près de 271 millions de touristes internationaux soit 31 % du tourisme international mondial. Les prévisions estiment qu'en 2025, la région recevra 637 millions de touristes (Bourse, 2012).

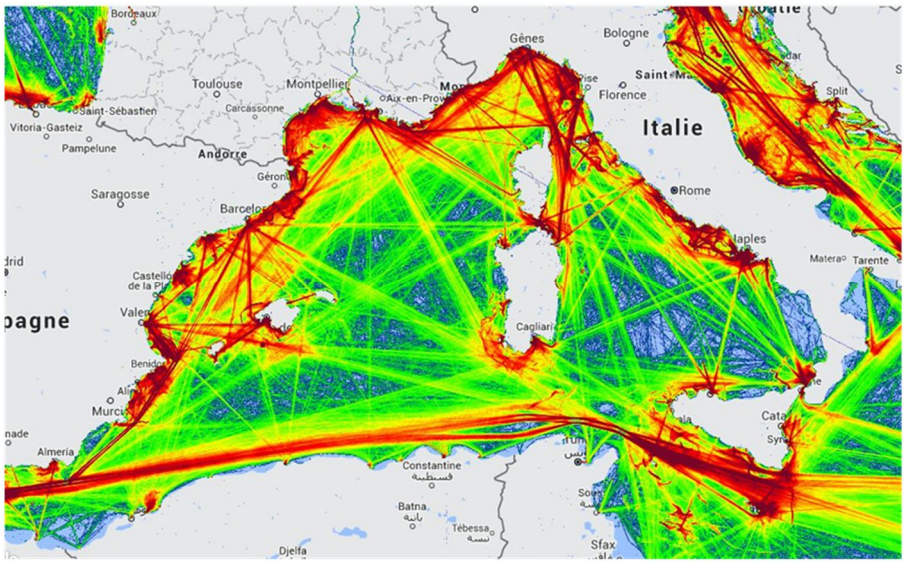


Figure 27 : Trafic maritime en 2013 pour la partie occidentale du bassin méditerranéen (Source du visuel : http://marinetraffic.com)

Une autre activité présentant un impact considérable sur l'environnement est le trafic maritime qui représente 30 % du trafic mondial avec plus de 200 000 bateaux (de plus de 100 tonnes) pour le seul bassin méditerranéen (Annexe 6 du Rapport ESaTDOR, Programme ESPON, 2013). Ce trafic maritime englobe aussi bien des activités touristiques notamment liées aux croisières mais également le transport de marchandises via des porte-conteneurs que la pêche.

II.1.c. Un « hot spot » climatique

La région méditerranéenne est une zone de transition climatique entre l'Afrique du Nord et l'Europe. Elle a été identifiée comme un « hot spot » climatique (Giorgi, 2006) c'est-à-dire une zone vulnérable dans laquelle les effets du changement climatique pourraient être particulièrement importants.

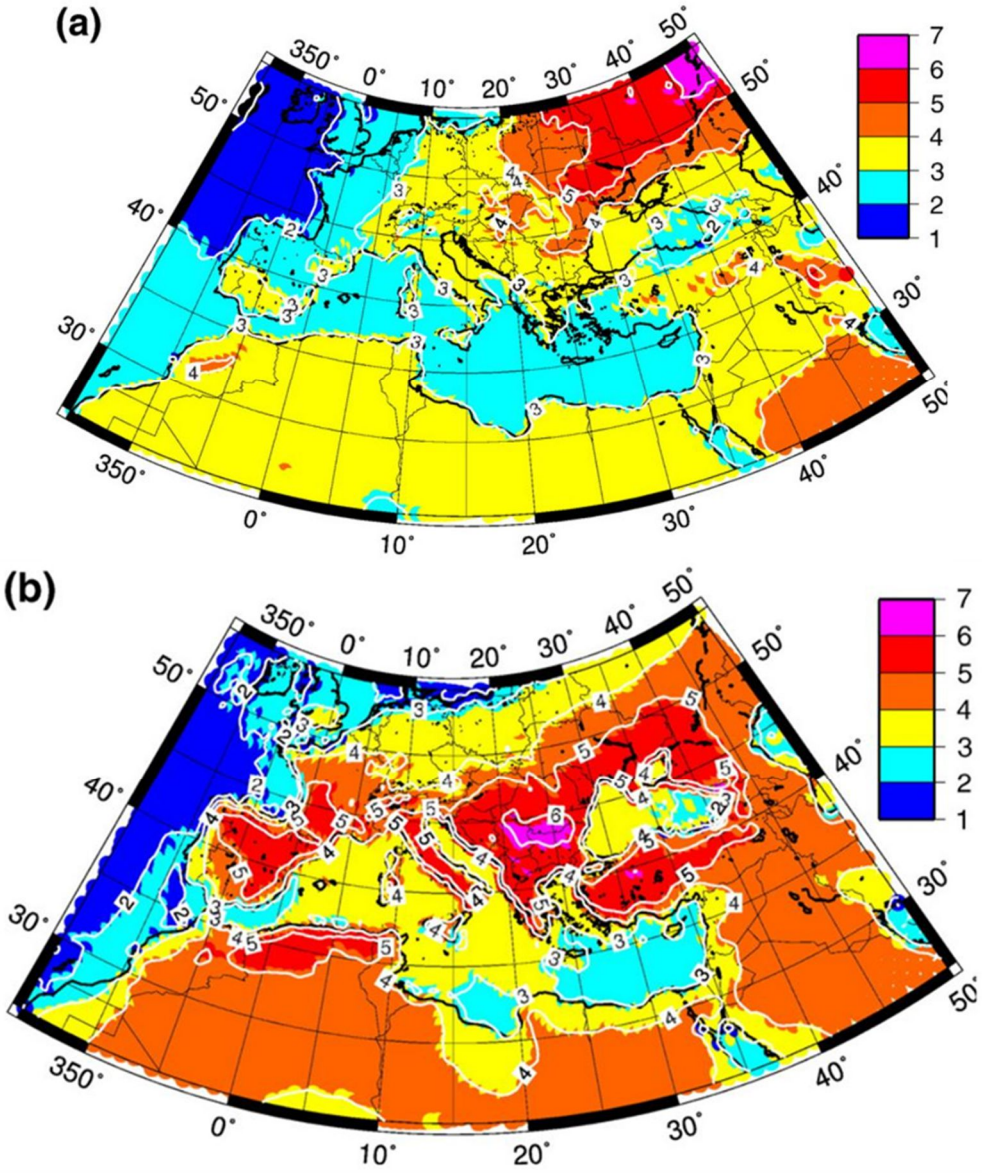


Figure 28 : Évolution des températures (°C) à 2 mètres, dans le bassin méditerranéen, pour la période 2070 – 2099 (a) en hiver (b) en été (période de référence 1961 – 1990) (Somot et al., 2008)

Les modèles prédisent, pour la fin du XXIème, une augmentation de la température (Figure 28) dans la région entre + 1,2 °C et + 5,5 °C, en été (Juin, Juillet, Août) (Christensen et al., 2013) avec des records de température atteints (Elguindi et al., 2012) et une variation entre – 0,2 °C et + 3,0 °C pour les mois d'hiver (Décembre, Janvier, Février) (Christensen et al., 2013). À l'inverse, les précipitations sont en baisse aussi bien pour les mois d'hiver que d'été, 75 % des prévisions (compilation des résultats de 42 modèles) estimant une baisse annuelle de – 3 %. Les modèles prévoient également une saison d'été plus longue d'une à trois semaines avec l'augmentation d'évènements climatiques extrêmes tels que des vagues de chaleur ou des sécheresses (Diffenbaugh et al., 2007). Ces modifications climatiques auront notamment des impacts sur les récoltes, les activités touristiques et les écosystèmes naturels (feux de forêts plus nombreux, disparitions des calottes glaciaires dans les Alpes) (Gao et Giorgi, 2008; Giannakopoulos et al., 2009).

II.2. La composition de l'atmosphère en Méditerranée

II.2.a. Les sources de COV

II.2.a.i. Des émissions massives biogéniques…

Le bassin méditerranéen est caractérisé par une végétation dense (Myers et al., 2000) avec des espèces parmi les plus émettrices de COVB (plantes aromatiques par exemple) (Steinbrecher et al., 2009).

À l'échelle du végétal, Owen et al. (2001) ont étudié les émissions des monoterpènes et d'isoprène pour 40 espèces de végétaux typiques de la région méditerranéenne. Au total, 32 composés émis ont pu être identifiés parmi lesquels les plus fréquents sont l'α-pinène, le limonène, le sabinène, le β-pinène, le myrcène et le Δ-3-carène. En outre, 13 espèces de végétaux sont considérées comme de forts émetteurs d'isoprène avec des taux d'émission variant de 2 à 140 µg.g/dw/h Bracho-Nunez et al. (2013) ont également identifié, via des prélèvements à l'échelle de la branche, l'émission de sesquiterpènes pour 16 espèces de Méditerranée.

Dans l'atmosphère, ces forts potentiels d'émissions par les végétaux présents dans le bassin méditerranéen entrainent des concentrations ambiantes de COVB très élevées. Associées aux conditions climatiques particulières de fortes températures et d'ensoleillement intense, les densités d'émission de COVB totaux sont jusqu'à 2 ou 3 fois plus importantes que dans les autres régions d'Europe (Figure 29) (Steinbrecher et al., 2009).

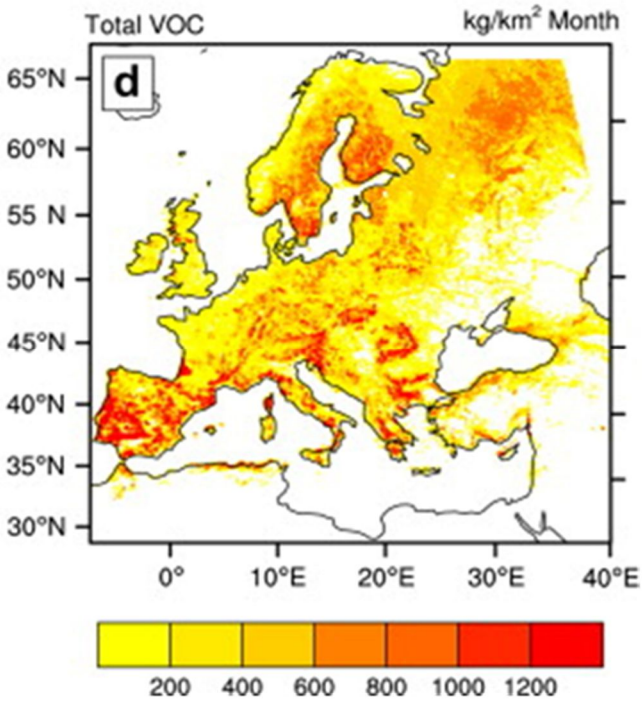
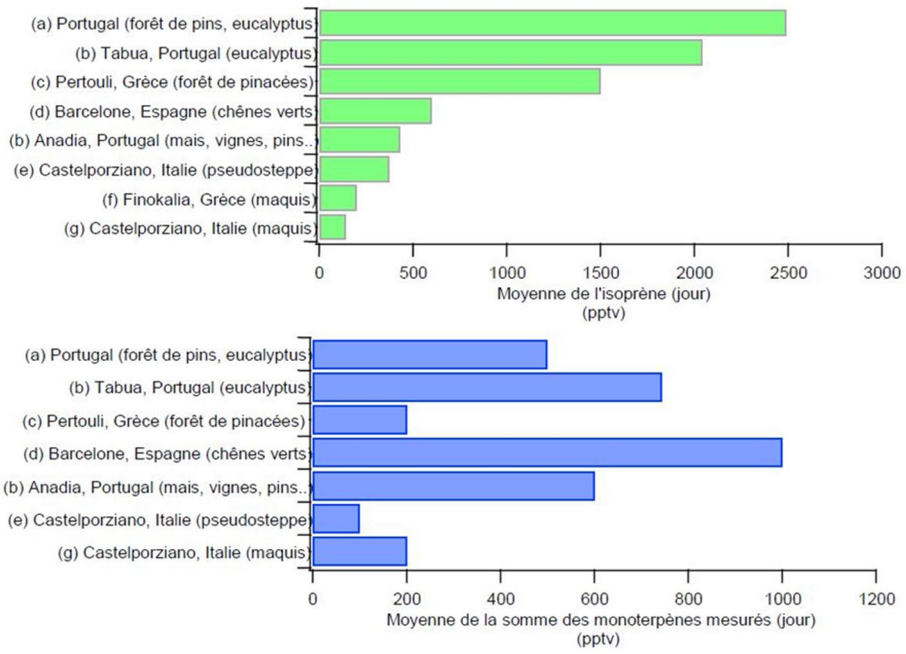


Figure 29 : Estimation des émissions totales de COVB par la végétation en Europe en juillet 2000 (Steinbrecher et al., 2009)

Les concentrations de COVB totaux (isoprène, monoterpènes et COVO) sont fortement dépendantes de l'année de mesure, de la saison et du moment de la journée (Peñuelas et al., 2013). En saison printanière ou estivale, elles peuvent varier, au cours de la journée, entre quelques centaines de ppt à quelques ppb (Figure 30).



(a) Pio et al., 2001 ; (b) Cerqueira et al., 2003 ; (c) Harrison et al., 2001 ; (d) Seco et al., 2011 ; (e) Kalabokas et al., 1997 ; (f) Liakakou et al., 2007 ; (g) Davison et al., 2009

Figure 30 : Concentrations mesurées en isoprène (haut) et en monoterpènes (bas) en sites ruraux ou en sites de fond dans le bassin méditerranéen et au Portugal pendant la saison printanière ou estivale (Kalogridis, 2015)

II.2.a.ii. … Mais aussi anthropiques

Les fortes densités de population, le tourisme de masse mais aussi les transports et les activités industrielles, agricoles et portuaires impactent l'environnement du bassin et sont à l'origine de l'émission de nombreux composés d'origine anthropique dans l'atmosphère. Du fait des fortes températures et de l'ensoleillement du bassin, associés aux importantes émissions anthropiques et au transport longue distance des masses d'air, Lelieveld (2002) estime que, selon le composé considéré, les concentrations peuvent être multipliées de 2 (monoxyde de carbone, CO ou dioxyde d'azote, NO_x) à 100 (nitrate de peroxyacétyle, PAN) par rapport aux conditions de la troposphère au-dessus de l'océan Pacifique, prises comme référence (Tableau 5).

Tableau 5 : Facteurs multiplicatifs pour différents composés dans les conditions de la Méditerranée en été par rapport aux conditions troposphériques de l'Océan Pacifique (d'après Lelieveld, 2002)

Composés	Facteur multiplicatif	
	Couche Limite	Troposphère Libre
Monoxyde de carbone (CO)	2 – 2,5	1 – 1,2
Ozone (O_3)	2,5 – 3	1,5 – 2
Dioxyde d'azote ($NO + NO_2$)	2 – 4	2 – 3
Nitrate de peroxyacétyle (PAN)	20 – 100	5 – 7
Acétone	5 – 6	2 – 5
Méthanol	3 – 4	1,5 – 2,5
Formaldéhyde	4 – 5	3 – 5

Les concentrations dans la couche limite en CO, estimées par Lelieveld (2002) présentent des pics à 150 ppbv. Le CO est pour l'essentiel (60 à 80 %) importé pour la partie ouest du bassin, de France, d'Allemagne et du nord de l'Italie alors que la partie orientale est plutôt influencée par l'Europe de l'Est dont les principaux contributeurs sont la Pologne, l'Ukraine et la Russie. Les niveaux dans la troposphère libre sont légèrement inférieurs, entre 75 et 80 ppbv et principalement influencés par des masses d'air provenant de l'Asie.

Concernant les concentrations de PAN, le facteur multiplicatif proposé par Lelieveld atteint jusqu'à deux ordres de grandeur dans la couche limite. Connu pour sa phytotoxicité et son caractère irritant (Taylor, 1969), le PAN est un composé secondaire issu de la photooxydation des COV (Stephens, 1969) indiquant la probable forte charge du bassin en composés oxydés et en nitrates organiques.

Un gradient nord-sud est observé pour les concentrations d'ozone avec une augmentation des concentrations au Sud du bassin pouvant s'expliquer par la forte radiation solaire (Im et al., 2014; Kanakidou et al., 2005) Les concentrations en O_3 ne présentent pas de variations journalières significatives et varient entre 60 et 70 ppbv, influencées à la fois par du transport longue distance de

l'Europe de l'Ouest et/ou de l'Est mais également par les émissions locales des précurseurs gazeux (Lelieveld, 2002). Une saisonnalité inter-mensuelle marquée peut être observée en fonction des températures enregistrées et de la fréquence des feux de forêts. Par exemple, Kalabokas et al. (2008) mettent en évidence des différences de concentrations en O_3 de plus de 10 ppb entre avril et juillet 1998, à la station Finokalia, en Crête.

Seco et al. (2013) comparent dans leurs travaux les mesures réalisées en zone urbaine et en environnement naturel. Ils montrent que les concentrations de différents COV (acétaldéhyde, isoprène, benzène et toluène) sont plus élevées dans la zone urbaine (2,71 ppbv pour le toluène en zone urbaine contre 0,41 ppbv en environnement naturel) avec des pics observés en matinée et en fin d'après-midi/début de soirée coïncidant avec les périodes de pointe du trafic routier.

En outre, la pression des activités humaines sur le bassin tend à s'intensifier, cette région étant encore aujourd'hui en mutation économique avec le développement des pays de la rive sud.

II.2.b. Les particules dans le bassin méditerranéen

II.2.b.i. Variabilités spatiale et temporelle

Entre le nord-ouest du bassin et le sud-est, les PM_{10} présentent un gradient de concentrations (Figure 31, gauche) (Calzolai et al., 2015; Im et al., 2014; Pey et al., 2013).

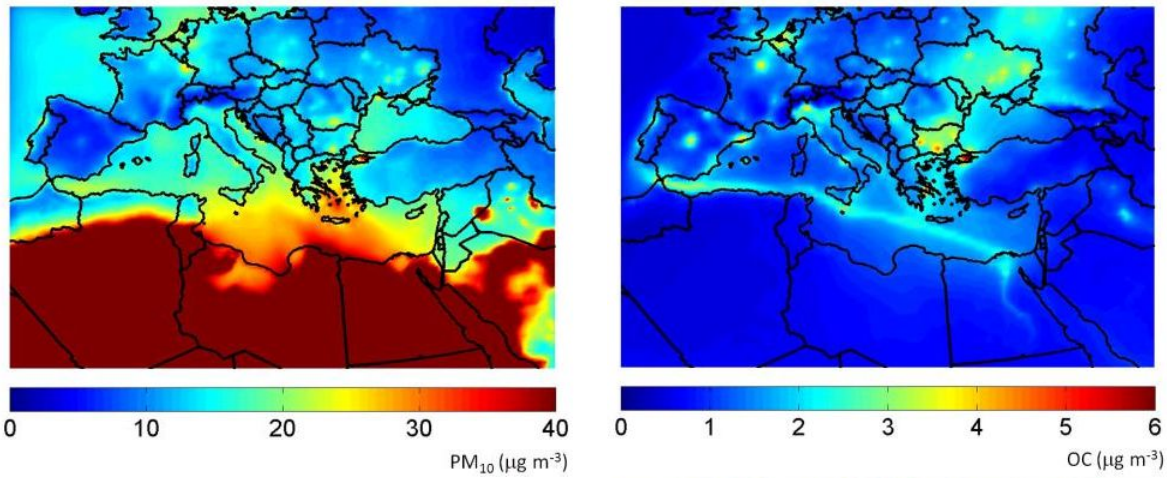


Figure 31 : Distribution spatiale des concentrations annuelles (en µg/m³) simulées pour (à gauche) les PM_{10} (à droite) pour l'OC dans l'aérosol au-dessus du bassin méditerranéen (Im et al., 2014)

Ce gradient s'explique par des épisodes de poussières terrigènes, observés dès le printemps sur la partie orientale du bassin, contrairement aux parties centrale et occidentale pour lesquelles ces épisodes surviennent en été. Ces épisodes de poussières conduisent à une variabilité inter-saisonnière marquée, en site de fond, avec des pics de PM au printemps pour le bassin est et en été pour la partie ouest pour

laquelle l'apport de masses d'air âgées joue également un rôle. La variabilité interannuelle des épisodes de poussières est également observée sur les deux parties du bassin, les années présentant ainsi un minimum d'un côté du bassin correspondront à des épisodes intenses pour l'autre partie et vice versa (Querol et al., 2009a). D'importants épisodes de poussières terrigènes ont ainsi pu être enregistrés (en Avril 2012, par exemple) impactant le forçage radiatif, les vitesses des vents et les dynamiques atmosphériques (Rémy et al., 2015).

Les maxima observés au printemps-été sur l'ensemble du bassin sont favorisés par de faibles précipitations associées à un assèchement de l'atmosphère favorisant les phénomènes de resuspension. Le fort ensoleillement favorise également, à ces périodes, la formation d'aérosols secondaires. À l'inverse en hiver, les conditions météorologiques (précipitations plus abondantes, températures plus basses) impactent directement la force des émissions biogéniques et ne sont pas favorables à la formation de polluants secondaires entrainant une diminution du niveau de PM sur l'ensemble du bassin. Néanmoins, des tendances saisonnières contraires peuvent être observées localement notamment dans les zones urbaines où les sources anthropiques et les conditions météorologiques peuvent avoir une influence majeure en hiver comme à Marseille par exemple (Salameh et al., 2015).

En outre, la fraction carbonée et plus particulièrement la fraction organique des particules présente une variabilité similaire sur l'ensemble du bassin (Figure 31, droite). Néanmoins, la distribution de l'OC met en évidence certains « hots spots » notamment la vallée du Pô en Italie à cause de fortes émissions anthropiques ainsi que les routes maritimes (utilisation de fioul lourd comme carburant pour les bateaux).

Le travail de thèse de José Nicolas (2013) met en évidence, au Cap Corse, sur une année entière (juin 2012 à août 2013), un état d'oxydation très avancé de la matière particulaire déjà observé dans d'autres études pour des périodes de temps plus courtes (Hildebrandt et al., 2010; Pikridas et al., 2010). La Figure 32 présente la variabilité inter-saisonnière de la fraction oxygénée : pour les fractions f_{43} (typique des alcools/carbonylés) et la fraction f_{44} (plus spécifique des acides carboxyliques), les niveaux obtenus en été 2012 et 2013 sont relativement similaires pour chaque fraction et présente une faible variabilité. À l'inverse, la saison hivernale présente des variations plus marquées pour les deux facteurs.

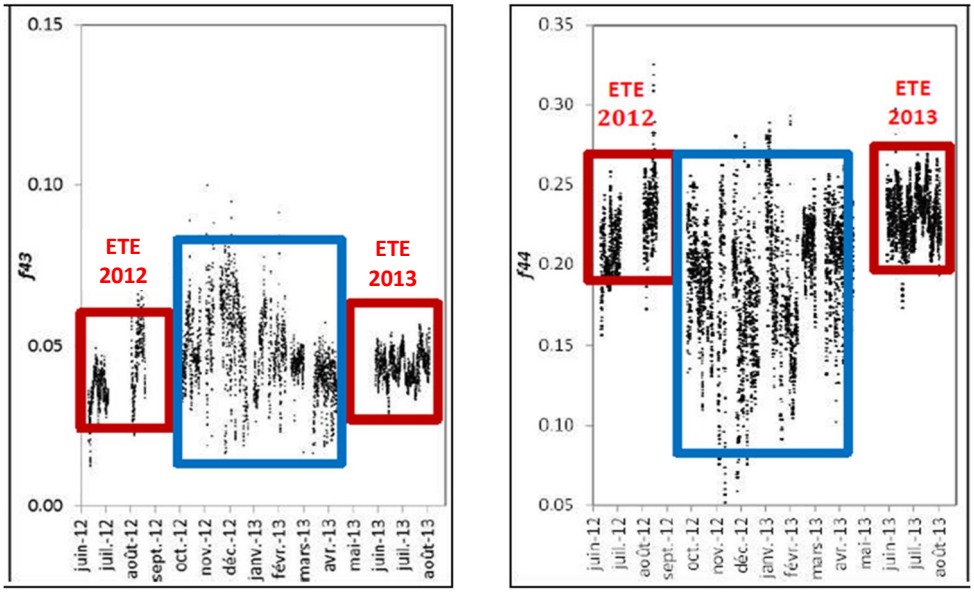
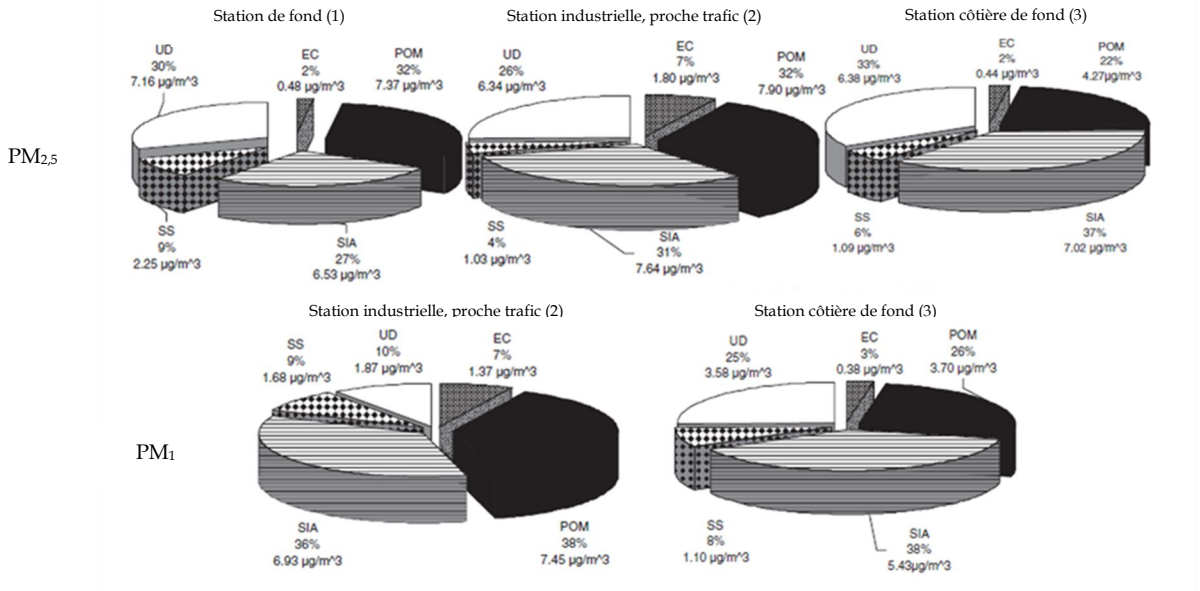


Figure 32 : Caractérisation et variabilité de l'état d'oxydation des PM_1 via l'étude des composantes f_{43} et f_{44} issues des données de l'ACSM au Cap Corse (thèse José Nicolas, 2013)

Pour cette station de fond, les valeurs du fragment f_{44} pour les étés 2012 et 2013, comprises entre 20 et 25 %, indiquent une oxydation très marquée de la matière organique. Le fragment f_{43} avec une variabilité estivale entre 3 et 6 % présente à l'inverse des valeurs faibles. Ces observations montrent une prédominance de l'aérosol caractérisé par le fragment f_{44} au Cap Corse sur l'ensemble de l'année et d'autant plus en été. La part de f_{43}, moins oxydée et plus volatile, semble relativement faible ce qui laisse à penser que les phénomènes de formation *in situ* d'AOS au-dessus de la station sont rares. L'étude des rétro-trajectoires a également montré que la station est plutôt caractérisée par l'arrivée de masses d'air avec transport longue distance subissant un vieillissement rapide des aérosols depuis les sources, dû à la forte photochimie du bassin.

II.2.b.ii. Composition chimique

La contribution notable de la matière organique dans la phase particulaire est observée sur l'ensemble du bassin. Une étude récente montre que dans 4 villes du bassin ouest (Barcelone, Marseille, Gênes, Venise), la contribution annuelle de la matière organique dans les $PM_{2,5}$ est majoritaire (Salameh et al., 2015). La Figure 33 présente la composition chimique des $PM_{2,5}$ et des PM_1 sur différents sites en Grèce au cours de l'année 2008 (Pateraki et al., 2014). La contribution importante de la matière organique (POM sur le schéma) est estimée à 60 % dans les $PM_{2,5}$ et 62 % dans les PM_1.



EC : Carbone Élémentaire ; POM : Matière Organique Particulaire ; SIA : Aérosol Inorganique Secondaire ; SS : Sels de mer ; UD : fraction non identifiée

Figure 33 : Composition de la matière particulaire pour différents types de stations dans la fraction $PM_{2,5}$ (en haut) dans la fraction PM_1 (en bas) (d'après Pateraki et al., 2014)

Les travaux de thèse de José Nicolas (2013), quant à eux, mettent en évidence, pour une station de fond du bassin occidental (Cap Corse), la contribution significative de l'OM pour l'année 2012 aussi bien dans les PM_{10} (38 %) que dans les $PM_{2,5}$ (47 %).

En outre, une des caractéristiques de la composition des PM dans le bassin méditerranéen réside dans la fraction significative des aérosols inorganiques secondaires (sulfate, nitrate et ammonium) contribuant à la matière particulaire. Ces aérosols inorganiques sont largement dominés par la présence de sulfate, notamment en Grèce, qui représente en masse 55 % des $PM_{2,5}$ et 63 % des PM_1 (Pateraki et al., 2014). Le sulfate secondaire peut être d'origine biogénique via l'oxydation du sulfure de diméthyle émis par le phytoplancton mais aussi d'origine anthropique via l'oxydation du SO_2 émis par la combustion de fioul fossile (dans le cas de la Méditerranée, le trafic maritime a impact important dans les concentrations mesurées de SO_2).

II.2.b.iii. Impact des activités humaines

La prédominance de l'influence de l'origine anthropique des particules, pouvant contribuer à plus de 75 % des émissions notamment dans la partie nord du bassin pour les $PM_{2,5}$, a pu être mise en évidence en zone urbaine au cours de l'été 2012 (Rea et al., 2015). Une analyse des dépassements journaliers des $PM_{2,5}$ pour une valeur cible de 25 µg/m^3 a montré que la contribution des sources anthropiques seules correspond à 21,1 % des cas. Les autres jours de dépassements ont des causes multiples parmi lesquelles

les activités humaines sont impliquées dans 46,3 à 80,6 % des cas. À Istanbul, 60 % des concentrations en PM ont été attribuées à des sources locales anthropiques de pollution auxquelles s'ajoutent 20 % de pollution importée également liée aux activités humaines (Kanakidou et al., 2005). À Athènes, les sources locales anthropiques représentent 15 à 30 % des niveaux des PM et 25 à 50 % au Caire.

Des mesures sur un site dans le bassin occidental révèlent une concentration annuelle en PM_{10} de 29 µg/m³ et en $PM_{2,5}$ de 20 µg/m³ (Pey et al., 2009). Bien que ces valeurs soient relativement basses en comparaison de celles du bassin oriental, elles sont plutôt élevées pour un site de fond d'après l'auteur et sont dues à l'influence des activités anthropiques de la ville de Palma de Majorque et de ses activités portuaires. Sylvestre et al. (2017) mettent en évidence, sur différents sites industriels à Marseille, un enrichissement des $PM_{2,5}$ par le fer et une part importante des HAP dans la fraction organique.

II.3. Problématiques

Le bassin méditerranéen, au carrefour de trois continents, présente des conditions climatiques particulières engendrant des épisodes de pollution importants notamment en été. Les émissions massives de composés biogéniques et anthropiques, associées à la forte photochimie de la zone, favorisent la formation de particules secondaires. Du fait, de la contribution significative de la matière organique dans les particules, le bassin méditerranéen présente un intérêt particulier pour l'étude de l'AOS.

Dans ce contexte général, les questions suivantes peuvent alors se poser :

- La forte photochimie et le transport longue distance des masses d'air conduisent à un état d'oxydation avancée de la matière particulaire secondaire. Quelle est à l'échelle moléculaire, la composition de cet aérosol oxydé ?
- L'impact des sources anthropiques dans les niveaux de PM mesurés en zone urbaine est avéré dans le bassin méditerranéen. Ces sources contribuent-elles aux niveaux de PM sur des sites non impactés directement ?

III. Objectifs de l'étude – Stratégies mises en œuvre

III.1. Objectifs

Dans ce contexte, ce travail de thèse a deux objectifs principaux.

Un des objectifs de cette thèse est de renseigner les modes de formation et d'évolution des composés organiques semi-volatils oxygénés, présents en phase gazeuse et particulaire. Les coefficients de partage expérimentaux sont alors déterminés pour les composés présents dans les deux phases et comparés à ceux théoriques calculés par les modèles. En outre, l'analyse de la phase particulaire à l'échelle moléculaire permet également de comparer et d'apporter des informations supplémentaires aux données obtenues en composante globale générées par les AMS et les ACSM.

Le deuxième objectif consiste à identifier et évaluer la fraction d'AOS anthropique dans des zones fortement marquées par les émissions de composés biogéniques et au contraire, peu impactées par les activités humaines. La problématique est donc la suivante : comment le panache anthropisé des villes influence-t-il les zones plus reculées ? Une approche « traceur » est ici envisagée.

III.2. Sites d'études et stratégie

III.2.a. Sites d'études

Pour répondre à ces différents objectifs, la réalisation de deux campagnes de terrain a permis d'effectuer des prélèvements dans deux endroits contrastés avec une méthodologie unique. Les résultats obtenus pourront ainsi être comparés.

La première campagne de terrain a eu lieu sur un site source, émetteur de composés biogéniques dans le cadre de l'ANR Canopée. L'objectif du projet ANR Canopée est de comprendre et de quantifier le rôle des processus intra-canopée (chimie et dépôt) dans les échanges de composés entre la surface et l'atmosphère avec un focus sur les Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB) notamment l'isoprène et l'ozone. Elle a eu lieu à Saint-Michel de l'Observatoire, dans les Alpes de Haute Provence, du 29 mai au 6 juin 2012. Cette étude combine des mesures terrain et de la modélisation.

La deuxième campagne s'est tenue dans le cadre du projet européen ChArMEx (The Chemistry-Aerosol Mediterranean Experiment). La campagne qui est intégrée à ce travail de thèse a été réalisée sur une courte période (SOP : « Special Observation Period ») d'un mois en été et s'est tenue dans la partie occidentale de la Méditerrannée, au Cap Corse. L'objectif de cette campagne intensive est de caractériser la qualité de l'air à l'échelle locale (concentrations des espèces traces, origine des masses d'air, transport longue distance…). Les données terrain obtenues permettront également de constituer une base de données pour l'amélioration des modèles dans cette région.

Les spécificités des deux sites sont présentées plus en détails dans le chapitre 2.

III.2.b. Stratégies

Dans le cadre de ces deux campagnes de terrain, Canopée et ChArMEx, un grand nombre d'échantillons ont pu être prélevés (≈ 400). Quatre approches pour l'exploitation de ces données ont été développées.

- Analyse descriptive à l'échelle moléculaire

Il s'agit là d'une approche élémentaire mais indispensable dans toute campagne de terrain afin de chercher à comprendre l'origine des composés (types de sources et processus chimiques mis en jeu). Pour cela, il est nécessaire de mettre en relation les données obtenues avec celles des autres équipes (ex : évolution temporelle des précurseurs gazeux, variation d'autres espèces chimiques impliquées dans les processus, paramètres environnementaux, aérologie locale…) mais aussi de les compléter avec d'autres types d'informations telles que les rétrotrajectoires.

- Détermination des coefficients de partage expérimentaux, comparaison avec les coefficients théoriques

Cette approche consiste à exploiter la caractérisation à l'échelle moléculaire pour vérifier si le principe de calcul de la masse d'aérosol pour l'ensemble des modèles existant aujourd'hui est valide ou non. Si tel n'était pas le cas, il va de soi qu'il faudrait caractériser cet écart non seulement quantitativement mais aussi chimiquement (quelles familles concernées ?) et finalement proposer des explications en termes de processus.

- Approche traceurs

L'évaluation de l'impact des activités humaines, dans des zones à priori peu influencées localement, passe par l'identification et la quantification de « traceurs ». La caractérisation des composés organiques volatils à l'échelle moléculaire permet d'envisager une telle approche pour les échantillons collectés.

- Corrélation de l'échelle moléculaire avec différents facteurs AMS, PMF, etc.

La recherche de corrélation entre les résultats obtenus à l'échelle moléculaire et ces facteurs permettent de donner un sens physique à ce type de facteurs (mise en évidence des types de processus (primaire/secondaire), sources (anthropiques/biogéniques), …). Une étude a d'ores et déjà été menée dans le bassin méditerranéen (van Drooge et al., 2012) et a permis de mettre en évidence le caractère secondaire du facteur OOA.

Chapitre 2 : Matériel & Méthodes

Analyse multiphasique à l'échelle moléculaire de l'aérosol organique secondaire

I. Les sites de prélèvements

I.1. Canopée

La canopée correspond à la partie supérieure de la forêt autrement dit au couvert forestier. Elle est l'intermédiaire entre l'atmosphère et la surface du sol et fait donc l'objet de nombreux échanges. L'objectif de l'ANR Canopée est de comprendre et de quantifier le rôle des processus intra-canopée (chimie et dépôt) dans les échanges de composés entre la surface et l'atmosphère en particulier l'ozone et les Composés Organiques Volatils Biogéniques (COVB) notamment l'isoprène. Dans le cadre de ce projet, une campagne de mesures a eu lieu en Mai-Juin 2012 à Saint-Michel de l'Observatoire sur le site de l'O3HP. Une collaboration entre l'INERIS et le LSCE, porteur du projet (Juliette Lathière) avait été mise en place. Les équipes du LSCE ont été en charge notamment du prélèvement et de la caractérisation de la phase gazeuse ainsi que des prélèvements sur filtres pour la détermination de traceurs biogéniques en phase particulaire. La caractérisation des COVO par TD-GC/MS dans les deux phases par l'INERIS permettait, quant à elle, une caractérisation globale et à l'échelle moléculaire de la matière organique secondaire atmosphérique.

I.1.a. Le site de l'O3HP

Pour mesurer les composés COVB dans un environnement méditerranéen, le site d'astronomie de l'Observatoire de Haute Provence (OHP) situé au coeur d'une forêt était apparu comme un endroit adapté pour ce type d'étude. Les dispositifs déjà en place et la présence de capteurs pour la mesure de la température, de l'ensoleillement et de l'humidité par exemple, permettaient de simplifier la mise en œuvre de la campagne.

Figure 34 : Localisation du site d'étude et vues du site de l'observatoire et du dispositif d'exclusion des pluies de l'O3HP

L'Observatoire est situé dans le sud est de la France (43°55'54" N, 5°42'44" E) sur un plateau à 650 m d'altitude. L'O3HP (Oak Observatory at the OHP) est une station expérimentale dédiée à l'étude de l'écosystème du chêne en relation avec le changement climatique. Les arbres sont agés de 70 ans environ

et ont une hauteur de 55 m en moyenne. Le couvert forestier du site, plutôt homogène, est composé majoritairement de chênes pubescents (*Quercus pubescens*) (75 %). Cette espèce de chênes est connue pour être un fort émetteur d'isoprène (Oderbolz et al., 2013), l'observation de composés issus de l'oxydation de ce précurseur, tels que la méthacroléine ou la méthyl vinyl cétone formées dès la première génération, est donc attendue. La forêt est également composée d'érables de Montpellier (*Acer monspessulanum*) (25 %) et la végétation basse du site est constituée majoritairement d'arbustes (*Cotinus coggygria*), de végétaux et d'espèces herbacées thermophiles et xérophiles (besoins en eau faibles) laissant présager également l'émission d'autres terpènes que l'isoprène.

Cinq laboratoires (LSCE avec différentes équipes, INRA, CEH et IMBE) étaient impliqués dans l'ANR Canopée en travaillant sur des thématiques variées traitant des émissions de COV biogéniques de l'échelle de la branche à celle de la canopée. Une inter-comparaison entre mesures et modèles a également été réalisée pour évaluer et améliorer les connaissances sur les émissions biogéniques et la chimie intra-canopée dans les modèles. En outre, la modélisation à l'échelle régionale a pour objectif d'étudier l'impact d'un site tel que l'O3HP sur la composition de l'atmosphère dans des conditions de climat actuelles et futures.

I.1.b. Instrumentation du site

Pour permettre la caractérisation des composés oxygénés dans les deux phases, des prélèvements sur cartouches Tenax TA et sur filtres ont été réalisés, par l'INERIS, du 29 mai au 6 juin 2012 sur le site de l'O3HP. La méthode de prélèvement ainsi que la méthode analytique par TD-GC/MS sont présentées dans la suite de ce chapitre. Suite aux prélèvements sur filtres, des analyses par mesure thermo-optique pour quantifier la fraction de carbone organique ont été réalisées.

Pour compléter la caractérisation de la phase particulaire, des instruments d'analyse en continu ont également été déployés par l'INERIS :

- un TEOM-FDMS (Rupprecht & Patashnick Co., Inc.) destiné au suivi de la concentration massique en particules $PM_{2,5}$

- un SMPS (TSI modèle 3080, DMA modèle 3081 et un CPC modèle 3010) destiné au suivi du nombre et de la distribution granulométrique des particules de diamètre compris entre 10 et 600 nm

- un APS (TSI modèle 3321) destinés au suivi du nombre et de la distribution granulométrique des particules de diamètre compris entre 0,5 et 20 µm

Des fiches techniques présentant brièvement le principe de ces différentes instrumentations sont données en annexes (Annexe A,

Annexe B, Annexe C).

De manière à caractériser l'origine des composés identifiés et quantifiés par analyse TD-GC/MS, il est nécessaire de mettre en relation les données obtenues avec les résultats des autres équipes présentes sur le site. Les instruments présents au cours de la campagne Canopée sont ainsi répertoriés dans le Tableau 6. Cette base de données est une source d'informations essentielles pour la compréhension des phénomènes observés avec l'emploi de techniques complémentaires, des pas de temps différents, des informations sur la variation des précurseurs, etc.

Tableau 6 : Instruments déployés et paramètres mesurés au cours de l'ANR Canopée.

Équipes	Instruments	Types de données
INERIS	- Cartouches Tenax TA - Cartouches ChemComb $PM_{2,5}$ - TEOM-FDMS - SMPS et APS - EC/OC analyseur (off line)	- Gaz Carbonylés - Gaz Hydroxylés - PM Carbonylés - PM Hydroxylés - Masse des particules $PM_{2,5}$ - Nombre et Taille des particules - EC, OC
LSCE	- PTR-MS (10 m) - GC/FID (2 m) - API T400 et T200UP (2m) - LC/MS sur Filtres	- Méthanol, Acétaldéhyde, Acétone, Isoprène, α-Pinène, Crotonaldéhyde, MACR+MVK*, m/z 21 à m/z 93 - Isoprène, Hydrocarbures C_2-C_6 - O_3 et NO_x - Acides carboxyliques : adipique, azélaïque, benzoïque, malique, malonique, mandélique, sébacique, vanillique
Autres	- Station Météo - Capteur LI-190	- Température, Humidité, Direction et Vitesse du vent - PAR

*MACR : Méthacroléine ; MVK : Méthyl Vinyl Cétone

I.2. ChArMEx

I.2.a. Contexte de la campagne

La campagne de terrain au Cap Corse, pendant l'été 2013, s'inscrit dans le cadre du programme ChArMEx (https://charmex.lsce.ipsl.fr), lui-même faisant partie du projet transdisciplinaire MISTRALS (Mediterranean Integrated STudies at Regional And Local Studies).

L'objectif de MISTRALS est de comprendre le fonctionnement environnemental du bassin méditerranéen dans un contexte actuel de changement climatique global pour en prédire l'évolution. MISTRALS s'articule autour de différents programmes (autre que ChArMEx) aux thématiques variées : PALEOMEX (études des sociétés et des civilisations), HYMEX (cycle de l'eau et évènements hydrométéorologiques intenses), MERMEX (études des écosystèmes marins), TERMEX (études des risques naturels géologiques et des ressources géophysiques), BIOVIDEX (étude de la biodiversité et de

sa vulnérabilité), SOCMED/SICMED (étude de l'évolution des milieux urbains et ruraux). Le programme ChArMEx s'intéresse, quant à lui, à mieux caractériser les sources de la pollution ainsi que la composition de l'atmosphère méditerranéen pour en comprendre les impacts sur le climat régional et la qualité de l'air.

Dans ce contexte, une SOP (Special Observation Period) au Cap Corse pendant l'été 2013 a été organisée avec la participation de différents laboratoires tels que l'INSU, le CNRS, Météo France, le LISA, les Mines Douai, le LSCE, le LCP,… Compte tenu des divers moyens techniques mis en œuvre par les différentes équipes de recherche (caractérisation de la phase gazeuse et de la phase particulaire en composante globale ou à l'échelle moléculaire, mesures au sol et aéroportées, modélisation des processus physico-chimiques et de la dynamique de l'atmosphère…), une caractérisation détaillée de l'atmosphère sera disponible et permettra d'obtenir une interprétation la plus approfondie possible des résultats.

I.2.b. La station du Cap Corse, site des éoliennes à Ersa

La station de mesures du Cap Corse (42.97 °N, 9.38 ° E) est située à la pointe nord de la presqu'île, sur le site des éoliennes de Santa Catalina à Ersa, à 530 m d'altitude. La zone urbaine la plus proche, celle de Bastia située à une trentaine de kilomètres, en est séparée par un massif montagneux limitant le transport de polluants vers le site d'étude. Différents villages entourent le site en contrebas : Centuri, situé à 1 km est le plus proche avec 218 habitants, Morsiglia (148 habitants), Ersa (153 habitants), Rogliano (559 habitants) et Tomino (153 habitants). La station est ainsi considérée comme éloignée des sources anthropiques locales intenses. Elle est principalement influencée par des masses d'air marines, naturelles (poussières minérales notamment) et continentales (masses d'air âgées). En été, la re-circulaton des masses d'air dans le bassin occidental favorise également l'accumulation d'aérosols et d'ozone (Millán et al., 1997). La station des éoliennes est ainsi conçue comme un observatoire de la pollution anthropique importée depuis le continent (France et Italie).

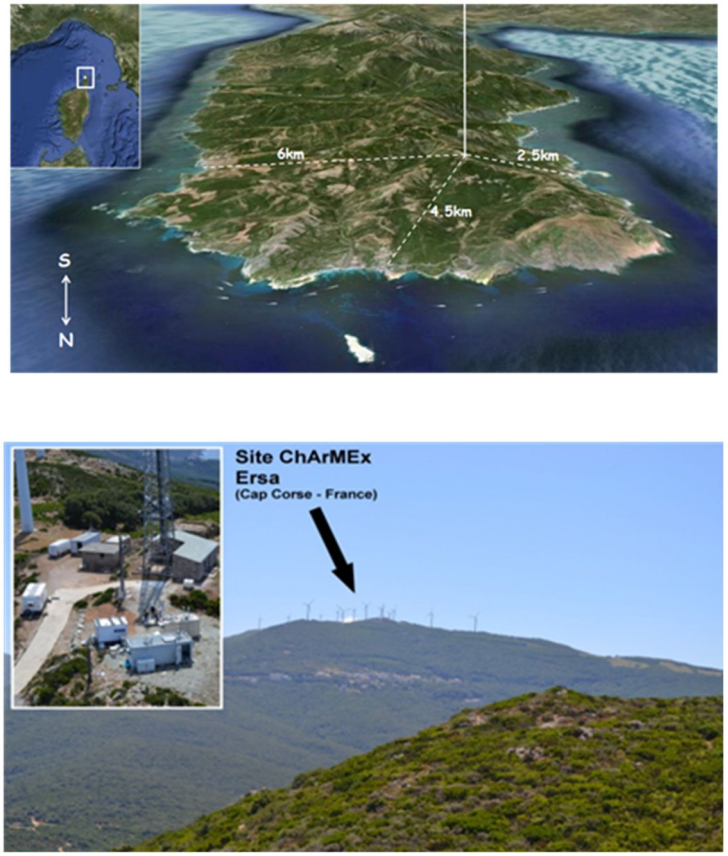


Figure 35 : Localisation du site d'étude au Cap Corse avec vue aérienne de la station au cours de l'été 2013

I.2.c. Instrumentation du site

Dans le cadre de cette thèse, pour permettre la caractérisation des composés oxygénés dans les deux phases, j'ai réalisé, du 12 juillet au 6 août 2013, des prélèvements sur cartouches Tenax TA et sur filtres. Les méthodes de prélèvement et d'analyse sont présentées dans la suite de ce chapitre.

De la même manière que pour la campagne Canopée, il est nécessaire de mettre en relation les données obtenues par analyse TD-GC/MS avec les résultats des autres équipes présentes sur le site. Dans le cadre du programme ChArMEx, du fait de la présence de nombreux laboratoires (LSCE, Mines Douai, LCP, Météo France, Qualitair Corse…), une caractérisation complète de l'atmosphère a pu être réalisée. Les instruments présents au cours de la campagne ChArMEx sont ainsi répertoriés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Instruments déployés et paramètres mesurés au cours du programme ChArMEx

Équipes	Instruments	Types de données
INERIS	- Cartouches Tenax TA - Cartouches ChemComb $PM_{2,5}$	- Gaz Carbonylés - Gaz Hydroxylés - PM Carbonylés - PM Hydroxylés
LSCE	- PTR-MS - Aerolaser (Hantzsch) - Picarro - GC/FID - ACSM - PILS-IC, PILS-TOC (PM1) - TEOM (PM_{10}), TEOM-FDMS (PM_1) - Aethalomètre, EC/OC ($PM_{2,5}$) - WAD - Station Météo	- Réactivité OH - Formaldéhyde - CO, CO_2, CH_4, H_2O - Hydrocarbures C_2-C_6 : Isoprène, Éthane, Propane, Acétylène - OM, NO_3^-, SO_4^{2-}, NH_4^+, Cl^- - Anions, Cations, WSOC - Masse des particules - BC, EC, OC - HCl, HNO_3, SO_2 - T, P, RH, Vents (direction, vitesse), etc
Mines Douai	- PTR-ToF/MS - GC/FID/FID on line - GC/FID/MS on line - Cartouches d'adsorbants	- COVNM et COVO (x 18) : Isoprène, Terpènes, Méthanol, Acétaldéhyde, Acétone, Acide Formique, Acide Acétique - COVNM C_6 à C_{10} (x 33) : Alcanes (C_2, C_3, C_4), Alcènes (C_3 et C_4), Éthyne, Benzène, Toluène, Isoprène, α-Pinène - COVNM C_5 à C_{10} (x 17) et OVOC C_2 à C_{10} (x 18) : Terpènes, Aldéhydes (C_6 et C_7), Benzène, Toluène - COVNM et COVO C_6 à C_{16} (x 42) : Alcanes (C_7, C_9, C_{11}, C_{15}), Méthylhexane, Hexène, α et β-Pinène
LCP	- SMPS - HR-ToF/AMS - MAAP - HVPS ($PM_{2,5}$ et PM_1)	- Nombre et Taille des particules - BBOA, OA, POA, OOA, etc. - BC - Ions, Métaux, OC, EC
Autres	CO (LA), O_3 (LAMP/LA), NO_x (LA), APS/CPC/OPS/SMPS/Néphélomètre (CNRM-GAME), LIDAR (LA), VHTDMA (LAMP/OPGC), CCNC (CNRM-GAME), Radon (LSCE)	

II. Prélèvement pour la caractérisation moléculaire de l'AOS

II.1. Les systèmes de prélèvement

Le système de prélèvement pour l'étude des coefficients de partage de l'AOS doit permettre le prélèvement simultané de la phase gazeuse et particulaire. Afin d'accéder à des niveaux de concentrations faibles de façon quantitative, l'utilisation de supports de prélèvement adaptés à la thermo-désorption a été privilégiée pour permettre une extraction directe des composés. Lors du développement de la méthode originale (Rossignol et al., 2012), un premier système en série avec un flux d'air unique pour le prélèvement sur filtre de la phase particulaire puis sur cartouches de la phase gazeuse avait été envisagé. Celui-ci a été assez rapidement abandonné du fait de la difficulté de gestion des débits entre les différentes parties du montage. Par ailleurs, des artefacts de prélèvement pour la phase particulaire étaient également possibles du fait de l'absence de dénudeur en amont du filtre.

Le choix s'est donc porté sur un système de prélèvement en parallèle (Figure 36) des phases gazeuse et particulaire avec deux systèmes de pompage indépendants permettant la sélection de débits spécifiques et plus adaptés à l'une ou l'autre des deux phases.

Figure 36 : (gauche) Système de piégeage de la phase gazeuse sur tubes Tenax TA avec l'emploi de pompes Gilian® ; (milieu) Partisol Spéciation, modèle 2300 ; (droite) Cartouches ChemComb® utilisées pour le prélèvement de la phase particulaire sur filtres

II.1.a. Phase gazeuse

Le prélèvement de la phase gazeuse est réalisé à l'aide de pompes individuelles (pompes Gilian®, modèle LFS-113DC) sur des cartouches commerciales (Figure 36, gauche et Figure 37) contenant un adsorbant pour permettre le piégeage des composés présents en phase gazeuse.

L'adsorbant pour le piégeage de la phase gazeuse doit présenter trois principaux critères qui sont :

- retenir correctement l'agent de dérivatisation et les dérivés formés pendant le prélèvement et le stockage
- permettre la dérivatisation *in situ*
- supporter une température suffisamment élevée pour permettre l'extraction par thermo-désorption
- présenter une inertie par rapport aux molécules très réactives ciblées
- présenter des caractéristiques d'hydrophobicité notamment pour l'analyse des fonctions hydroxyles car l'agent de dérivatisation utilisé est sensible à l'humidité

Pour le piégeage de la phase gazeuse, différents types d'adsorbants existent à savoir les charbons actifs, les tamis moléculaires carbonés, les noirs de carbone graphitisés et les polymères poreux. L'adsorbant remplissant au mieux les critères ci-dessus, adapté au prélèvement d'une large gamme de composés, thermo-désorbable et hydrophobe, est un polymère d'oxyde de 2,6-diphényl-p-phenylène, couramment appelé « Tenax TA » dont les propriétés d'hydrophobicité permet une rétention d'eau inférieure à 2-3 mg par gramme d'adsorbant (Helmig et Vierling, 1995). Ce polymère a déjà été utilisé pour la dérivatisation in situ sur support de prélèvement (quelques exemples : Ho et Yu, 2002; Itoh et al., 2006; Shen et Hee, 2000). De manière à maximiser la surface d'adsorption, une granulométrie de 60/80 mesh a été privilégiée (par rapport à une plus grossière). Les cartouches utilisées au cours de cette étude sont des cartouches de la marque Perkin Elmer® (300 mg de Tenax TA par tube) ou Markes® (200 mg de Tenax TA).

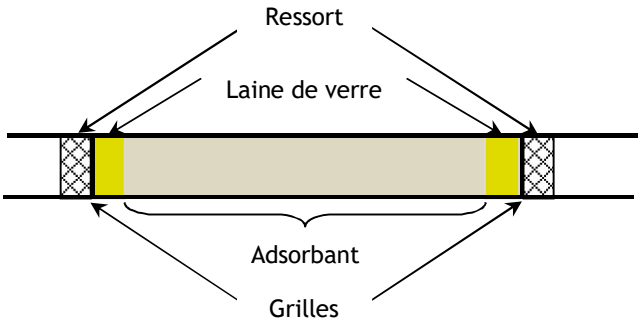


Figure 37 : Schéma d'une cartouche (appelée également tube) « standard » pour le prélèvement de la phase gazeuse

Afin de ne pas atteindre les volumes de perçage des composés ciblés et sur la base des tests réalisés lors du développement de la méthode, les débits pour les composés gazeux, réglés par des pompes individuelles de la marque Gilian®, varient de 80 à 100 mL/min selon la durée du prélèvement (de 3 h à 6 h en fonction des campagnes). Un filtre tout Téflon (Zefluor™ Membrane, Pallflex®, 47 mm) en

amont des tubes permet le piégeage de la phase particulaire qui pourrait potentiellement se déposer sur le Tenax TA. Il est impératif que le filtre en question soit réguièrement changé pour éviter une désorption des composés particulaires sur les tubes.

Avant prélèvement, les tubes sont conditionnés avec un flux d'hélium chauffé à 320 °C pendant 4 h minimum. Une analyse est ensuite réalisée afin de vérifier l'état « de propreté » de chacun des tubes.

II.1.b. Phase particulaire

Le système de prélèvement déployé notamment au cours des campagnes Canopée et ChArMEx utilise un Partisol Spéciation, modèle 2300 (Rupprecht & Patashnick Co, Thermo Fisher Scientific, East Greebush, États-Unis) (Figure 36, milieu). Dans ce travail de thèse, ce dispositif a nécessité la mise en œuvre de trois cartouches ChemComb (Figure 36, droite) qui permettent le prélèvement de la phase particulaire sur filtre dont la nature varie en fonction des composés ciblés. Les filtres pour le piégeage des composés carbonylés et des composés non oxygénés sont en Quartz (Pallflex®, 47 mm), traditionnellement utilisés car ils présentent une bonne résistance lors du prélèvement et lors de l'exposition aux fortes températures utilisées dans le cas de la thermo-désorption. Pour les composés hydroxylés, la nature des filtres Quartz entrainerait des rendements de dérivatisation anormalement faibles (Rossignol, 2012), potentiellement lié à la présence, à leur surface, de groupements silanols (Si-OH) (Haider et al., 2004; Hair, 1975; Takei et al., 1999) susceptibles d'être dérivatisés à la place des fonctions cibles. Le choix de filtres pour l'analyse de ces composés s'est donc porté sur des filtres constitués de fibres de verre borosilicate, recouvertes d'un film de tétrafluoroéthylène (TFE), nommés « Téflon Quartz » dans ce manuscrit (FiberFilm, Pallflex®, 47 mm).

L'emploi des cartouches ChemComb, avec une tête de coupure $PM_{2,5}$, est adapté au prélèvement sur filtre avec, placé en amont, un dénudeur en charbon actif en nids d'abeille de manière à limiter les artefacts positifs (adsorption de la phase gazeuse sur le filtre). Pour assurer un fonctionnement le plus optimal possible des dénudeurs, ils sont chauffés à 250 °C après chaque prélèvement. Un dénudeur « propre » est installé pour chaque cartouche avant tout nouveau prélèvement.

L'utilisation des têtes de coupure pour les $PM_{2,5}$ impose un débit de prélèvement à 1 m^3/h via les régulateurs du Partisol. Avant tout prélèvement, les filtres Quartz sont calcinés à 500 °C et les Téflon Quartz à 300 °C pour permettre l'élimination d'éventuels composés adsorbés à la surface des filtres (COSV ou composés issus du processus de fabrication des filtres)

II.2. Organisation des prélèvements

Pour suivre les variations temporelles des COVO, la méthode de prélèvement a été développée pour des pas de temps courts. Les durées varient en fonction du type de site sur lequel la campagne a lieu. La campagne ChArMEx a été menée en site dit « récepteur », avec du transport longue distance depuis le sud de la France et le nord de l'Italie. A l'inverse, la campagne Canopée a été réalisée en site « source biogénique » où des concentrations potentiellement plus importantes sont attendues impliquant des durées (et aussi des volumes) de prélèvements plus courtes que celles de la campagne ChArMEx.

Pour chaque prélèvement réalisé au cours de la journée, trois filtres et trois cartouches sont prélevés simultanément ; chaque couple filtre/cartouche correspondant à une famille de composés analysés : carbonylés, hydroxylés et non oxygénés. Au cours de la campagne ChArMEx, dans le cas des prélèvements de nuit qui sont portés à 12 h, un filtre (sur 12 h) et deux cartouches (2 x 6 h) sont utilisés de manière à ne pas dépasser les volumes de perçage des composés en phase gazeuse.

Il est à noter que le nombre de cartouches Tenax TA disponibles étant limité, les échantillons gazeux sont moins nombreux par rapport aux échantillons particulaires pour les deux campagnes de mesure. Un couple filtre/cartouche n'est donc pas systématiquement réalisé notamment pour les prélèvements de nuit.

En résumé, cette méthode a permis de collecter, sur les 9 jours de prélèvements de la campagne Canopée, 76 échantillons gazeux (dont 52 pour l'analyse des composés oxygénés) et 90 échantillons particulaires (dont 60 pour l'analyse des composés oxygénés) toutes les 3, 4, 7 ou 8 h. Sur les 9 jours de prélèvements de la campagne Canopée, 3 nuits ont fait l'objet de prélèvements pour la phase particulaire uniquement (9 échantillons au total sur les 90 de la campagne).

Dans le cadre du programme ChArMEx, sur un mois de prélèvements, 177 échantillons gazeux (dont 142 pour l'analyse des composés oxygénés) et 240 échantillons particulaires (dont 160 pour l'analyse des composés oxygénés) ont été prélevés toutes les 5, 6 ou 12 h. Sur le mois de la campagne, 24 nuits ont fait l'objet de prélèvements nocturnes soit pour la phase particulaire uniquement soit pour les deux phases (soit 72 échantillons particulaires et 33 pour les échantillons gazeux).

III. Analyse par TD-GC/MS pour la caractérisation de l'AOS

III.1. Introduction

Comme présenté dans le premier chapitre, le calcul des coefficients de partage des COVO entre phase gazeuse et phase particulaire nécessite de connaître la composition chimique, à l'échelle moléculaire, simultanément dans les deux phases. Une caractérisation à l'échelle moléculaire, des phases gazeuse et particulaire, des composés organiques oxygénés (fonctions carbonylée, hydroxylée et acides carboxyliques, C_2 à C_{12}) spécifiques de la formation d'AOS, est réalisée selon une méthode d'analyse par TD-GC/MS après dérivatisation développée dans le cadre d'un précédent travail de thèse (Rossignol et al., 2012).

La méthode utilisée au cours de ce travail présente les particularités suivantes :

- une grande sensibilité de détection, les composés analysés étant généralement à l'état de trace
- une extraction des composés réalisée directement via le support de prélèvement grâce à l'emploi de la thermo-désorption (pas d'utilisation de solvants)

III.2. Les systèmes analytiques

L'analyse des composantes oxygénées de l'AOS nécessite l'utilisation d'appareillages analytiques très sensibles, les composés étant à l'état de trace dans l'atmosphère. Le travail de développement de la méthode s'est ainsi articulé autour de l'analyse par TD-GC/MS.

Le système analytique utilisé au laboratoire (Figure 38) est composé de trois modules successifs. La thermo-désorption permet l'extraction des composés adsorbés sur les supports (filtres ou tubes Tenax TA selon la phase considérée) puis la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse permet la séparation et l'identification des molécules d'intérêt.

Figure 38 : Système analytique utilisé au cours de ce travail de thèse
(a) Passeur d'échantillon Ultra 50 :50 ; (b) Thermo-désorbeur Unity 1 ;
(c) Débitmètre massique ; (d) Chromatographe en phase gazeuse Agilent modèle 6890A ;
(e) Spectromètre de masse Agilent modèle 5973N

III.2.a. Le système de thermo-désorption (TD)

Comme présenté dans le chapitre 1 (p.69), la technique de thermo-désorption permet d'extraire les composés adsorbés sur un support par augmentation de la température et sans extraction préalable au solvant.

Le système de thermo-désorption utilisé tout au long de ce travail de thèse est un instrument commercial de la marque Markes qui comprend 3 modules différents (Figure 38 : a, b, c) :

- un passeur d'échantillons, modèle Ultra 50:50 constitué de 10 plateaux de 10 tubes chacun. Ce système permet également de faire de la recollection sur le tube préalablement thermo-désorbé ou sur un tube différent. Un système de four et de ventilation permet le chauffage et le refroidissement du tube échantillon directement sur le passeur.

- le thermo-désorbeur (TD), de modèle Unity 1 est constitué du piège froid et du four refroidi par effet Peltier ainsi que de la ligne de transfert reliant le système au chromatographe gazeux.

- un module appelé Air Server utilisé dans cette configuration comme débitmètre massique mais permettant également l'analyse de canister on line.

Les paramètres de thermo-désorption sont résumés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Paramètres de la méthode de thermo-désorption (TD)

Paramètre de thermo désorption du tube échantillon - température - temps - débit - split (inlet)	 300 °C 15 minutes 50 mL/min non
Paramètre de thermo-désorption du piège - température - temps - débit de split (outlet)	 de - 10 °C à 300 °C 12 minutes 10 mL/min
Température des lignes de transfert du passeur au TD et du TD au GC/MS	 200 °C

III.2.b. La chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) permet la séparation, l'identification et la quantification des composés, à l'échelle moléculaire, avec des grandes sensibilités d'analyse.

Le système GC/MS (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, Etats-Unis) utilisé au cours de ce travail est composé de deux modules (Figure 38 : d, e) :

- un chromatographe en phase gazeuse, de modèle 6890A, relié au module de thermo-désorption Unity 1 par une ligne de transfert (interchangeable avec un injecteur de type split/splitless) associé à une colonne capillaire Integra-Guard Rxi®-5Sil MS (phase silarylène : 1,4-bis(dimethylsiloxy) phénylène dimethyl polysiloxane de type plutôt apolaire, longueur 60 m, diamètre 250 µm, épaisseur de film 0,25 µm avec 5 m de pré-colonne intégrée désactivée sans phase stationnaire, Restek Corporation, Bellefonte, Etats-Unis).

- un spectromètre de masse 5973N équipé soit d'une source d'ionisation à impact électronique soit d'une source d'ionisation chimique (gaz ionisant méthane) associée à un sélecteur d'ions de type simple quadripôle.

Les paramètres du système GC/MS sont donnés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres de la méthode GC/MS

Paramètres GC	Gaz vecteur	Hélium
	Débit dans la colonne (constant)	1 mL/min
	Gradient de température	40 °C 10 °C/min 305 °C (10 min)
	Split vent	0,2 mL/min
	Température de la ligne de transfert vers la masse	305 °C
Paramètres MS	Scan m/z	40 à 800
	Solvent delay	5 min
	Température du quadripôle	150 °C
	EI - température de la source - énergie d'ionisation	 230 °C 70 eV
	CI (mode positif) - température de la source - gaz ionisant - énergie d'ionisation	 250 °C Méthane 50 eV

III.3. La préparation des échantillons – Méthode Initiale

Le chapitre 1 a présenté les différentes voies de formation et d'évolution de l'AOS en mettant en évidence la formation de composés oxygénés poly-fonctionnalisés caractérisés notamment par les fonctions cétones, aldéhydes, alcools et acides carboxyliques. Pour l'analyse de ces composés polaires en chromatographie gazeuse, une étape de dérivatisation est nécessaire pour permettre de bloquer leurs fonctions réactives, améliorer leur stabilité thermique et augmenter leur volatilité. Le choix des agents de dérivatisation s'est porté sur la PFBHA pour les composés carbonylés et la MTBSTFA pour les composés hydroxylés. Du fait de la production d'eau lors de la réaction de dérivatisation avec la PFBHA (Figure 39) et de l'hydrolyse potentielle de la MTBSTFA, la dérivatisation des fonctions d'intérêt est réalisée de façon indépendante.

L'étape de dérivatisation s'effectue directement sur le support de prélèvement. De manière à limiter la manipulation des échantillons gazeux après prélèvement, l'imprégnation du support est réalisée en amont. Un tel dispositif n'étant pas envisageable pour les composés en phase particulaire à cause de l'augmentation du risque d'adsorption de la phase gazeuse par chimisorption sur le filtre, la dérivatisation est réalisée après prélèvement. Pour limiter les pertes en composés semi-volatils, les contraintes suivantes pour les protocoles en phase particulaire ont été considérées lors du développement : éviter le passage de flux gazeux et le chauffage des échantillons ainsi que limiter le nombre de manipulations.

III.3.a. Les carbonylés

L'agent de dérivatisation utilisé pour l'analyse de la fonction carbonylée est la PFBHA (O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine hydrochloride, de chez Sigma Aldrich). La PFBHA a été sélectionnée du fait de son utilisation dans de nombreuses études permettant la disponibilité d'une plus grande bibliothèque de spectres de masse pour les composés dérivatisés. La réaction de dérivatisation présentée en Figure 39 conduit à la formation de deux oximes de configuration E ou Z caractérisés en spectrométrie de masse par le fragment m/z 181 (cf. Tableau 14 p.130. et Figure 53 p.131). La formation du nombre maximal d'oximes est obtenue après 5 jours de dérivatisation à température ambiante (Ho et Yu, 2002). Ce délai a été systématiquement respecté.

Les différentes étapes de traitement des échantillons pour l'analyse des composés carbonylés en phase gazeuse et en phase particulaire sont répertoriées dans le Tableau 11 (cf.p. 122).

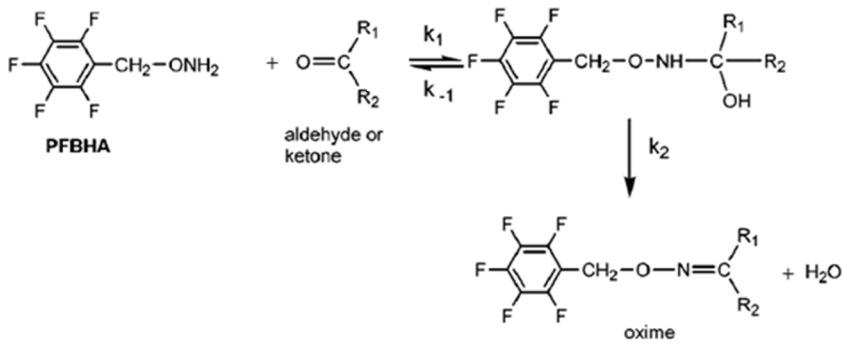


Figure 39 : Réaction de dérivatisation entre une fonction carbonyle et la PFBHA : formation de deux oximes de configuration E et Z (Ho et Yu, 2002)

III.3.a.i. Les carbonylés en phase gazeuse

L'imprégnation des cartouches à la PFBHA est réalisée avant le prélèvement. La PFBHA étant sous forme solide, cette imprégnation est réalisée grâce à un système de ballon en verre à 8 branches, sur lesquelles sont fixés les tubes (Figure 40), sous flux d'azote (100 mL/min par tube), à 110 °C pendant 20 minutes de manière à favoriser le passage en phase gazeuse de l'agent. Les tubes ainsi imprégnés sont stockés à température ambiante jusqu'au prélèvement.

Figure 40 : Système permettant l'imprégnation de 8 tubes en parallèle

Après prélèvement des composés carbonylés gazeux, les tubes sont stockés 5 jours à température ambiante avant analyse permettant ainsi la dérivatisation. Dans le cas où l'analyse ne peut se faire après ces 5 jours, les tubes sont stockés au réfrigérateur à 4 °C.

Pour la réalisation des étalons, le même protocole de base est utilisé. Le prélèvement des composés carbonylés gazeux est simulé en vaporisant une solution étalon contenant les molécules d'intérêt dissoutes dans de l'acétonitrile. Cette étape est réalisée grâce à l'utilisation d'un appareil commercial (Figure 41) (« Thermal Tube Desorber Model 890 » de chez Dynatherm Analytical Instruments, Inc., Kelton, États-Unis) qui permet la vaporisation, ici fixée à 275 °C, d'un microlitre de solution étalon sous flux d'hélium à 30 mL/min pendant 10 minutes.

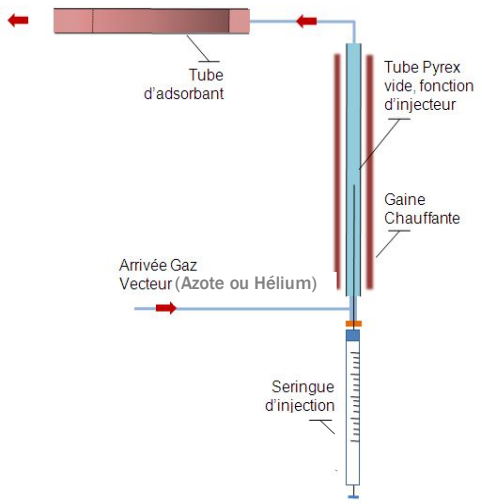


Figure 41 : Principe de fonctionnement du Thermal Tube Desorber Model 890 (Dynatherm Analytical Instruments, États-Unis)

III.3.a.ii. Les carbonylés en phase particulaire

Le prélèvement des composés carbonylés en phase particulaire est réalisé sur filtres Quartz qui sont, après prélèvement, directement stockés au congélateur entre -16 et -20 °C.

Le protocole de dérivatisation a été développé de manière à limiter les pertes en composés semi-volatils. Les filtres sont découpés puis les morceaux de filtre sont insérés les uns après les autres dans un tube vide propre en acier inoxydable adapté au passeur du système commercial de thermo-désorption. Les tubes ainsi que les grilles sont préalablement nettoyés aux ultra-sons dans différents bains d'eau MQ puis d'acétonitrile.

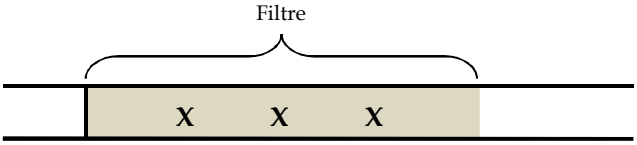


Figure 42 : Tube contenant un filtre Quartz destiné à l'analyse des composés carbonylés avec dépôts de la solution saturée en PFBHA symbolisés par X

De manière à exposer les composés adsorbés à une quantité suffisante de PFBHA, après introduction, du filtre, trois dépôts de 2 µL d'une solution saturée en PFBHA (Acétonitrile/Eau (90/10, v/v) + 27 mg/µL de PFBHA) sont réalisés (Figure 42).

Lors du développement de la méthode, il a été montré la viabilité de la dérivatisation à la PFBHA en maintenant une humidité relative non nulle (Rossignol, 2012). Pour ce faire, les tubes contenant les filtres sont alors fixés sur le ballon à 8 branches (déjà utilisé pour la phase gazeuse) (Figure 43) dans lequel est introduit la PFBHA en solution aqueuse (90 mg de PFBHA pour 1 mL d'eau ultra pure 18,2 MΩ) et un agitateur magnétique. Les cartouches sont ainsi laissées à exposition à la PFBHA sous agitation à température ambiante pendant 40 h (2 x 20 h avec déconnexion puis reconnexion des tubes dans le sens inverse). Les tubes sont ensuite laissés 5 jours à température ambiante pour permettre la dérivatisation.

Figure 43 : Système de ballon à 8 branches permettant l'exposition des filtres Quartz à la PFBHA pendant 40h à température ambiante

Sur la base du même protocole, 1 µL de solution d'étalons dissouts dans l'acétonitrile, est déposé en deux endroits d'un filtre (Figure 44), avec une seringue manuelle.

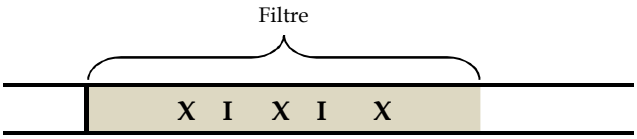


Figure 44 : Tube contenant un filtre Quartz destiné à l'étalonnage des composés carbonylés avec dépôts de la solution saturée en PFBHA symbolisés par X et dépôts de la solution d'étalons externes symbolisés par I

III.3.b. Les hydroxylés et acides carboxyliques

La dérivatisation des hydrogènes labiles est réalisée par trois types de réaction : l'alkylation, l'acylation ou la silylation. Cette dernière, et plus spécifiquement la triméthylsilylation avec l'emploi de la BSTFA (*N,O*-Bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide), est largement utilisée en chromatographie gazeuse car elle permet la formation de dérivés volatils et thermiquement stables. L'inconvénient de ce type de réaction réside dans la sensibilité à l'humidité des dérivés formés qui sont susceptibles de s'hydrolyser. Un agent moins sensible à l'hydrolyse que la BSTFA est la MTBSTFA (*N*-*tert*-(butyldiméthylsilyl)-*N*-méthyltrifluoroacétamide). Elle présente également l'avantage de former des dérivés se fragmentant moins lors de l'ionisation en spectrométrie de masse conduisant à une amélioration de la réponse du détecteur et l'obtention de meilleures limites de détection.

L'agent de dérivatisation sélectionné pour cette étude est donc la MTBSTFA (Sigma Aldrich) à laquelle 1% de TBDMCS (*tert*-butyldiméthylchlorosilane) est ajouté servant de catalyseur de réaction. La réaction de dérivatisation entre une fonction hydroxylée et la MTBSTFA conduit à la formation d'un dérivé TBDMS (Figure 45).

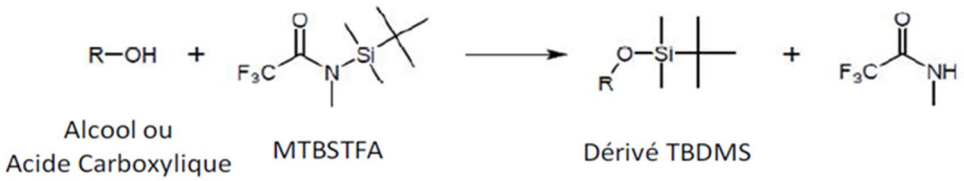


Figure 45 : Réaction de dérivatisation entre une fonction hydroxyle et la MTBSTFA : formation d'un dérivé TBDMS (Rossignol, 2012)

Les différentes étapes de traitement des échantillons pour l'analyse des composés carbonylés en phase gazeuse et en phase particulaire sont répertoriées dans le Tableau 11 en p. 122.

III.3.b.i. Les hydroxylés et acides carboxyliques en phase gazeuse

De la même manière que pour les composés carbonylés en phase gazeuse, les cartouches de Tenax TA sont imprégnées en MTBSTFA avant prélèvement. Dans le cas des composés hydroxylés, l'imprégnation des tubes est plus facile à mettre en œuvre, la MTBSTFA étant liquide.

La vaporisation de 0,3 µL de MTBSTFA sur le tube de prélèvement est réalisée, à 275 °C, avec le système commercial « Thermal Tube Desorber Model 890 » (Figure 41) sous flux d'hélium à 30 mL/min pendant 11 minutes. La cartouche est ensuite conservée à température ambiante et le prélèvement doit se faire dans les 10 jours suivant l'imprégnation, la MTBSTFA étant très sensible à l'humidité. Après prélèvement, les tubes sont stockés au réfrigérateur à 4 °C.

Du fait de la possibilité d'hydrolyse des dérivés formés pendant la période de stockage, un protocole de post-dérivatisation a été établi afin de limiter les pertes et de s'assurer de la dérivatisation de l'ensemble des composés adsorbés avant analyse. Pour ce faire, un double dépôt de MTBSTFA est réalisé en entrée et sortie du tube (2 x 0,3 µL) qui est ensuite placé pendant 5 h à 60 °C. Une fois la cartouche revenue à température ambiante, l'analyse doit être réalisée dans un délai de 5 h maximum.

Les étalons sont réalisés avec des tubes « maison » pour lesquels les grilles (cf. Figure 37 p.102) ont été retirées pour permettre l'injection de la solution directement dans le Tenax TA. Une seringue manuelle est utilisée pour le dépôt de 1 µL de solution d'étalons dissouts dans l'acétonitrile. Un passage de 2 minutes sous flux de gaz inerte (He ou N2 à 30 mL/min) à 275 °C au « Thermal Tube Desorber Model 890 » permet la migration des composés dans l'ensemble du tube.

III.3.b.ii. Les hydroxylés et acides carboxyliques en phase particulaire

Les composés hydroxylés et acides carboxyliques en phase particulaire sont prélevés sur filtre Téflon Quartz qui sont, après prélèvement, stockés au congélateur entre -16 et -20 °C. La dérivatisation se fait après prélèvement directement sur support.

Comme pour les composés carbonylés en phase particulaire, le protocole a été développé en essayant de limiter au maximum les risques de pertes des composés semi-volatils. Le filtre Téflon Quartz est inséré dans un tube vide en acier inoxydable préalablement nettoyé dans différents bains passés aux ultra-sons (eau MQ et acétonitrile). Les cartouches sont ensuite laissées à la verticale le temps de l'exposition en déposant 10 µL de MTBSTFA dans le bouchon du bas. Les tubes sont fermés aux deux extrémités et laissés à température ambiante pendant 24 h. La Figure 46 présente un schéma explicatif et une photo du dispositif.

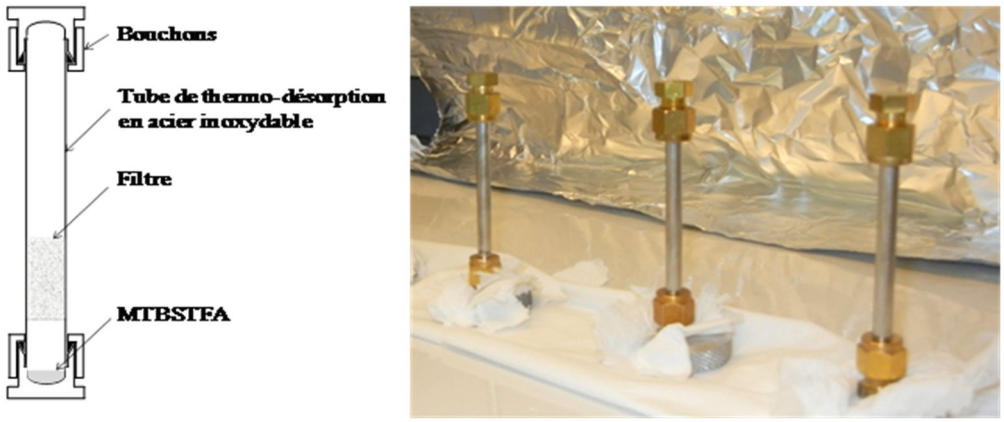


Figure 46 : Exposition des filtres Téflon Quartz (hydroxylés et acides carboxyliques) à la MTBSTFA (Rossignol, 2012)

L'humidité du prélèvement pouvant potentiellement jouer un rôle prépondérant sur la formation et la stabilité des dérivés formés, il est apparu nécessaire de préalablement humidifier les filtres avant la réalisation des étalons afin de simuler au mieux un prélèvement en atmosphère réelle. Les filtres sont humidifiés à 50 % HR pendant 2h à 7 L/min. Sur la base du protocole décrit ci-dessus, 1 µL de solution d'étalons dissouts dans l'acétonitrile, est déposé avec une seringue manuelle sur le filtre humidifié.

III.3.c. Synthèse

Le précédent travail de thèse a ainsi permis la mise au point d'une méthode via quatre protocoles différents pour le prélèvement et l'analyse par TD-GC/MS d'une large gamme de composés oxygénés semi-volatils vraisemblablement de nature secondaire (Figure 47).

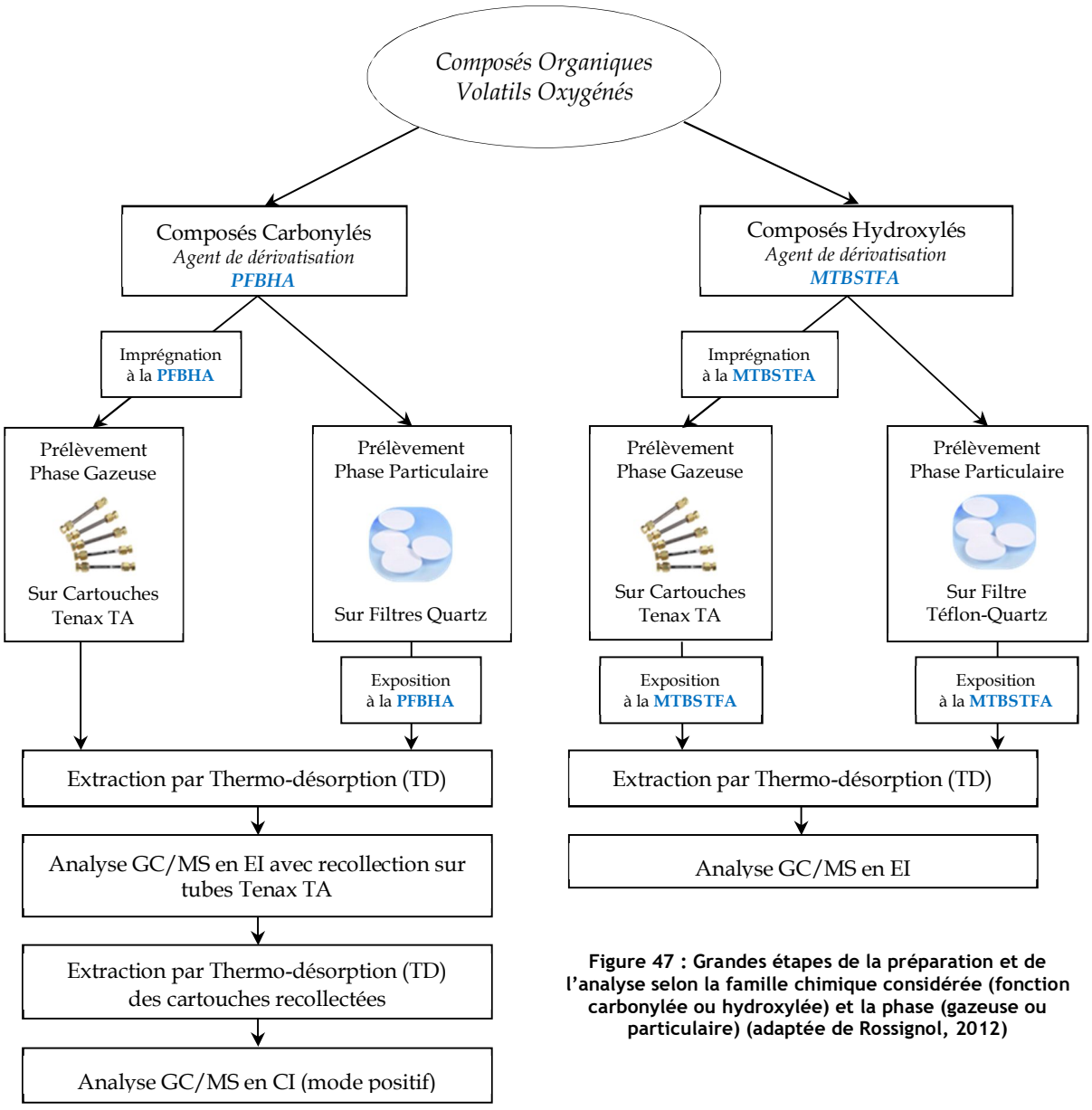


Figure 47 : Grandes étapes de la préparation et de l'analyse selon la famille chimique considérée (fonction carbonylée ou hydroxylée) et la phase (gazeuse ou particulaire) (adaptée de Rossignol, 2012)

Il est à noter que l'analyse en CI n'est pas réalisée pour les composés hydroxylés, les spectres de masse obtenus avec la MTBSTFA permettant l'obtention de la masse molaire.

III.4. Optimisation de la méthode initiale

III.4.a. Objectifs

Dans le cadre de mon travail de thèse, où un nombre élevé d'échantillons a été analysé, il ne s'agissait pas de repenser la méthode initiale mais d'apporter des optimisations afin de :

- réduire le nombre de manipulations (gestion des tubes maisons, découpage des filtres, etc.)
- réduire le temps de préparation des échantillons notamment pour les composés carbonylés en phase particulaire
- rendre la méthode de quantification plus robuste

Par ailleurs, la spectrométrie de masse n'est *a priori* pas le système le plus adapté pour faire de la quantification du fait de la variabilité du signal. Un étalonnage interne a donc été ajouté de manière à pallier cette limitation et pouvoir suivre l'évolution du signal lors de chaque analyse.

III.4.b. Optimisation de la préparation des échantillons pour les composés carbonylés en phase particulaire

Nous avons vu dans le protocole initial (cf. III.3.a.ii p. 110) que la préparation des composés carbonylés en phase particulaire est constituée dans le protocole original de trois étapes principales :

- 1ère étape : dépôt d'une solution liquide saturée en PFBHA sur le filtre préalablement introduit dans la cartouche
- 2ère étape : 2 x 20 h pour l'exposition à la PFBHA via l'utilisation du ballon à huit branches
- 3ème étape : 5 jours de dérivatisation pour permettre la formation des oximes

Seule la deuxième étape a fait l'objet de modifications. Malgré la durée de la troisième étape, aucune optimisation n'a été envisagée ici. En effet, cette dernière étape avant l'analyse est essentielle pour permettre la réaction de dérivatisation, sa durée ne dépend que de la cinétique de formation des oximes et elle ne requiert pratiquement pas de manipulations. Elle ne nécessite finalement que de l'organisation lors des phases de traitement et d'analyse des échantillons.

La seconde étape présente, quant à elle, des difficultés dans la manipulation du ballon à 8 branches particulièrement fragile. Par ailleurs, l'intérêt du ballon dans l'imprégnation des filtres a été remis en question : dans quelle mesure la PFBHA contenue dans le ballon parvient-elle à migrer sur l'ensemble du filtre présent dans la cartouche ?

L'idée a été de limiter, voire de supprimer, totalement l'utilisation du ballon à 8 branches en lui substituant un simple dépôt à la seringue. Différents tests ont été menés à deux concentrations différentes (15 et 100 ng/µL) et ont été réalisés d'après deux nouveaux protocoles simplifiés :

- les tests avec le ballon à 8 branches ont été réalisés avec le même protocole de départ (3 x 2 µL de solution saturée en PFBHA + dépôt de 1µL de solution d'étalons à 15 ng/µL ou à 100 ng/µL) puis une exposition via le ballon à la solution aqueuse saturée en PFBHA pendant 24 h sans retournement des tubes puis 5 jours de dérivatisation à température ambiante avant l'analyse

- les tests sans le ballon à 8 branches ont consisté à déposer 3 x 2 µL de solution saturée en PFBHA sur les filtres puis 1 µL de solution d'étalons soit à 15 ng/µL soit à 100 ng/µL puis 5 jours de dérivatisation à température ambiante avant l'analyse.

Des tubes préparés avec l'ancienne méthode (utilisation du ballon à 8 branches pendant 2 x 20 h et avec retournement des tubes en cours d'exposition) analysés au préalable permettront la comparaison avec les résultats obtenus. Pour ce protocole de référence, les deux solutions utilisées sont celles à 3 ng/µL et celle à 200 ng/µL.

Pour ces différents protocoles, au moins deux réplicats ont été réalisés pour chacune des concentrations (basses et hautes).

La Figure 48 présente les résultats obtenus pour les tests réalisés avec la solution à basse concentration (3 ou 15 ng selon les tests) et la Figure 49 présente ceux obtenus pour la concentration haute (100 ou 200 ng). L'axe des ordonnées représente le rapport entre la concentration calculée et celle théorique.

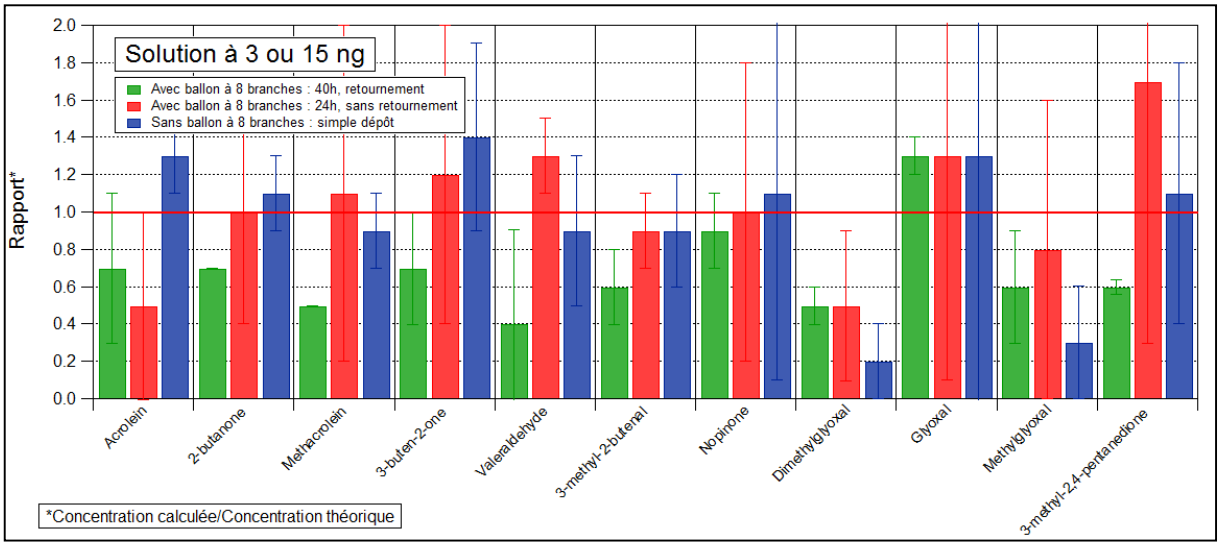


Figure 48 : Résultats obtenus suite aux tests d'imprégnation à la PFBHA des filtres avec et sans ballon à 8 branches pour la concentration la plus basse.

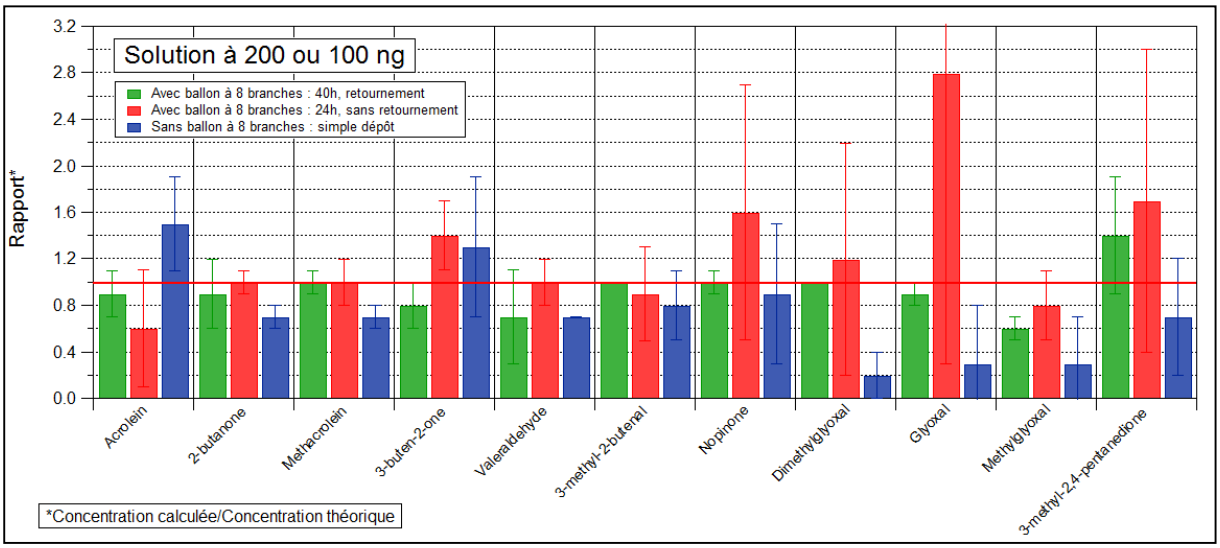


Figure 49 : Résultats obtenus suite aux tests d'imprégnation à la PFBHA des filtres avec et sans ballon à 8 branches pour la concentration la plus haute

De manière générale, les résultats obtenus sont satisfaisants avec des rapports proches de 1 (ligne rouge). Globalement, sur l'ensemble des tests, les rapports varient entre 0,2 et 2,6. Certains composés présentent une variabilité importante entre les différents tests réalisés. Pour pallier au maximum l'influence possible des supports de préparation, un nouveau protocole de nettoyage des tubes plus complet a été mis en place. Avant toute utilisation, les tubes vides sont dans un premier temps passés aux ultra-sons pendant au moins 5 minutes dans des bains successifs d'acétonitrile puis de dichlorométhane. Ils sont ensuite chauffés à 400 °C avec passage d'un gaz inerte (hélium) pendant au moins 4h. Ce nouveau protocole a permis de considérablement diminuer l'influence du support utilisé.

Il est assez notable, sur la Figure 48, que l'ensemble des résultats obtenus pour le protocole initial présente des rapports inférieurs à 1 (excepté pour le glyoxal). Une des explications possibles réside dans le fait que ces étalons ont été réalisés avec la solution à 3 ng (contrairement aux deux autres tests). Cette concentration de 3 ng correspond au point le plus bas de la gamme d'étalonnage. La pente de la droite d'étalonnage est influencée par les points hauts de la gamme ce qui peut expliquer les résultats obtenus, les ratios étant effectivement plus proche de 1 pour la concentration haute (Figure 49).

Dans l'ensemble, les résultats obtenus pour les tests réalisés avec et sans ballon à 8 branches (respectivement en rouge et en bleu) sont globalement équivalents avec une nuance à apporter pour les di-cétones (glyoxal, méthylglyoxal, diméthylglyoxal et 3-méthyl-2,4-pentanedione). Pour le 3-méthyl-2,4-pentanedione et le glyoxal à 15 ng, les ratios obtenus sans ballon (résultats en bleu) sont relativement bas. Dans le cas du précédent travail de thèse, des différences entre la dérivatisation liquide et celle sur filtre avaient déjà été observées pour ces mêmes composés avec des aires obtenues plus importantes dans le cas des filtres. Ces composés semblent ainsi présenter une certaine variabilité par rapport à la méthode utilisée (dérivatisation et thermo-désorption).

Suite aux résultats obtenus pour l'ensemble des composés, l'utilisation du ballon à 8 branches n'a pas été conservée. Ce nouveau protocole permet une réduction des temps de préparation des échantillons ainsi qu'une simplification importante des manipulations (possibilité de traiter plus d'échantillons à la fois). Pour analyser 160 échantillons, en tenant compte des contraintes de laboratoire, l'ancienne méthode nécessitait 5 semaines (soit 25 jours ouvrés) de manipulations alors que la nouvelle méthodologie ne nécessite que 1,5 semaine.

La réalisation de ces tests aura également permis de mettre en lumière la question de la variabilité du signal du détecteur. Dans le cas du glyoxal, le signal de la solution à 100 ng est du même ordre de grandeur que celui des différents blancs ce qui n'est pas le cas pour la solution à 15 ng. Le contrôle du signal jusqu'alors réalisé avec des cartouches indépendantes (dérivatisation des composés en solution puis dopage sur des cartouches de Tenax TA) analysées tous les 5 ou 10 échantillons n'apparaît pas suffisant. Le suivi du signal du détecteur apparaît donc fondamental et ce, à chaque analyse afin de pouvoir mieux caractériser les résultats obtenus pour chaque composé. Un protocole avec un étalonnage interne a donc été développé.

III.4.c. Mise en place de l'étalonnage interne – Nouveaux protocoles

III.4.c.i. Introduction

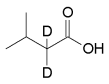
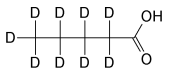
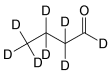
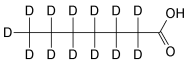
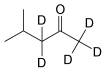
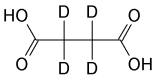
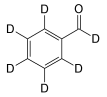
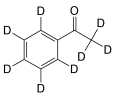
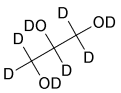
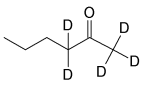
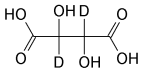
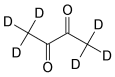
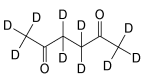
Pour avoir une quantification plus robuste des données, la méthode d'analyse a été optimisée pour les quatre protocoles avec la mise en place d'un double étalonnage : un étalonnage externe et un étalonnage interne. La quantification des composés est réalisée par l'établissement de droites d'étalonnage (étalonnage externe) tout en tenant compte de la variabilité du signal à chaque analyse (étalonnage interne). Il s'agit d'ajouter la même quantité connue d' « étalons internes » à tous les échantillons. La stratégie analytique alors déployée utilise deux types d'étalons internes qui seront désignés comme suit :

- les « substituts » correspondent à des composés deutérés qui comportent au minimum une fonction dérivatisable. Ils sont ajoutés avant l'étape de dérivatisation ce qui permet de tenir compte des différentes phases de préparation des échantillons ainsi que de l'étape d'analyse. Les substituts ont été choisis parmi un large choix de possibilités. Les critères de sélection ont porté sur la structure des composés commercialisés (donc sur leur capacité à se dérivatiser) et leur coût. Un récapitulatif des substituts sélectionnés est présenté dans le Tableau 10. La concentration de la solution de substituts varie de 50 à 100 ng/µL de manière à être représentative des quantités des composés cibles.

- l' « étalon interne » est également un composé deutéré mais non dérivatisable. Il est ajouté juste avant l'analyse et permet de renseigner du bon déroulement de l'analyse (qualitatif). Il peut également être utilisé pour la quantification de composés non dérivatisés. Le premier choix s'est d'abord porté sur l'octane-d18 mais ce composé étant particulièrement volatil, le pentadecane-d32 a finalement été retenu. Ce dernier n'étant pas miscible dans l'acétonitrile, une solution dans de l'hexane à 50 ng/µL a été préparée. Lors de l'analyse des échantillons en phase gazeuse pour les composés hydroxylés de la campagne ChARMEx, le pentadecane-d32 n'étant pas encore livré au laboratoire, le pentadecane (non deutéré) a été utilisé en remplacement.

Pour que les chromatogrammes puissent être comparables, il est primordial que la quantité de substituts et d'étalon interne déposée d'un échantillon à l'autre soit la plus répétable possible. L'utilisation de la seringue électronique eVol® a ainsi été préconisée, les incertitudes liées à la mesure étant faibles (exactitude et précision de 1 % pour une utilisation de l'échelle à 10%).

Tableau 10 : Substituts utilisés pour l'étalonnage interne

Substituts Carbonylés	Structure	Substituts Hydroxylés	Structure
3-Méthylbutanal-d2		Acide Pentanoïque-d9	
Butanal-d8		Acide Heptanoïque-d13	
4-Méthyl-2-pentanone-d5		Acide Succinique-d4	
Benzaldéhyde -d6		2-Méthyl-d3-2-propyl-1,3-propanediol	
Acétophénone-d8		Glycérol-d8	
2-Hexanone-d5		Acide Tartrique-2,3-d2	
2,3-Butanedione-d5		/	/
2,5-Hexanedione-d10		/	/

III.4.c.ii. Les composés carbonylés

- Phase gazeuse

L'usage de la seringue électronique a été étendu au dépôt des solutions d'étalons externes, impliquant une utilisation modifiée du Thermal Tube Desorber pour la réalisation de ces étalons en phase gazeuse (dépôt sur la grille de la cartouche, et non plus vaporisation dans le tube chauffant).

Les échantillons de la campagne ChArMEx étant déjà prélevés lors de l'élaboration des nouveaux protocoles, les cartouches ont été remises à température ambiante pour permettre l'ajout des substituts. Cette remise à température a été réalisée en dessiccateur de manière à ce que l'humidité de l'air ambiant ne se condense pas et ne vienne pas perturber l'équilibre à l'intérieur des cartouches. Les échantillons ont ensuite été stockés 5 jours à température ambiante pour permettre la dérivatisation des substituts.

- Phase particulaire

Aucune saturation en PFBHA n'ayant été observée sur les précédents chromatogrammes, la quantité de solution saturée en PFBHA a été augmentée (5 x 2 µL au lieu des 3 x 2 µL) pour assurer l'imprégnation de l'intégralité du filtre en PFBHA et s'assurer de dérivatiser l'ensemble des fonctions réactives.

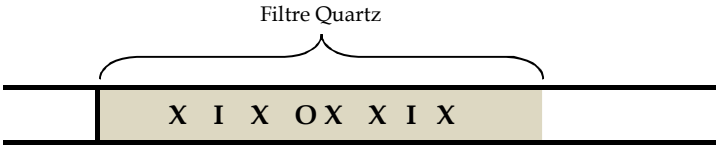


Figure 50 : Tube contenant un filtre Quartz destiné à l'étalonnage des composés carbonylés selon le nouveau protocole avec dépôts de la solution saturée en PFBHA symbolisés par X, dépôts de la solution d'étalons externes symbolisés par I et celui de la solution de substituts par O

- Récapitulatif

Le Tableau 11 résume les étapes de préparation des échantillons carbonylés selon leur phase (gazeuse ou particulaire) et l'étape de préparation selon l'ancienne et la nouvelle méthodologie.

III.4.c.iii. Les composés hydroxylés et acides carboxyliques

- Phase gazeuse

Pour simplifier la gestion des différents tubes, un protocole avec des tubes commerciaux (avec grille) a été développé pour les étalons. 1 µL de solution d'étalons est déposé sur la grille du tube et non dans le Tenax TA (comme dans le protocole initial), avec une seringue électronique.

- Phase particulaire

Pour la réalisation des étalons, les humidités relatives sélectionnées sont du même ordre de grandeur que celles mesurées au cours des deux campagnes de terrain. Les filtres étalons sont donc humidifiés entre 70 à 80 % HR pendant 1h30 à 10 L/min avant tout dépôt des solutions d'étalons externes et internes.

L'utilisation d'une seringue avec une aiguille longue est nécessaire pour atteindre le filtre au fond du tube. Or une seringue électronique munie d'une aiguille longue n'est pas adaptée pour déposer 1 µL de solution (formation de bulles). Il a donc été nécessaire d'utiliser une seringue électronique distribuant un volume plus important. 10 µL de solution d'étalons sont donc déposés sur le filtre.

- Récapitulatif

Le Tableau 12 résume les étapes de préparation des échantillons hydroxylés selon leur phase (gazeuse ou particulaire) et l'étape de préparation selon l'ancienne et la nouvelle méthodologie.

Tableau 11 : Protocoles d'analyse pour les composés carbonylés en phase gazeuse et particulaire selon l´ancienne et la nouvelle méthodologie. *En vert, modifications apportées.*

	Phase Gazeuse (Tubes Tenax TA)		**Phase Particulaire (Filtres Quartz)**	
	Ancienne Méthode	Nouvelle méthode	Ancienne Méthode	Nouvelle méthode
Préparation des supports de prélèvement	Régénération des cartouches Tenax TA sous flux de gaz inerte (80 mL/min) pendant 18 h à 275 °C, suivie d'une analyse par TD-GC/MS pour vérifier l'état de « propreté » des cartouches	Régénération des cartouches Tenax TA sous flux de gaz inerte (80 mL/min) pendant 4 h minimum à 275 °C, suivie d'une analyse par TD-GC/MS pour vérifier l'état de « propreté » des cartouches	Calcination des filtres Quartz à 500 °C pendant 5 h, stockage à température ambiante	Calcination des filtres Quartz à 500 °C pendant 5 h, stockage à température ambiante
	Imprégnation en PFBHA des tubes Tenax TA via le ballon à 8 branches pendant 20 min à 110 °C sous azote à un débit de 100 mL/min par tube avec une masse de PFBHA de 0,33 mg par tube, puis stockage à température ambiante	Imprégnation en PFBHA des tubes Tenax TA via le ballon à 8 branches pendant 20 min à 110 °C sous azote à un débit de 100 mL/min par tube avec une masse de PFBHA de 0,33 mg par tube, puis stockage à température ambiante	/	/
PRÉLÈVEMENT				
Après prélèvement	Dérivatisation : Attendre 5 jours à température ambiante avant l'analyse puis stockage à 4 °C	Dérivatisation : directement à la fin du prélèvement, dépôt à la seringue électronique, sur la grille, d'1 µL d'une solution de substituts à 50 ng/µL Attendre 5 jours à température ambiante avant l'analyse puis stockage à 4 °C	Filtres stockés directement à –16 °C	Filtres stockés directement à –16 °C
Préparation des supports pour l'analyse	Remise à température des échantillons	Remise à température des échantillons en dessiccateur	Remise à température des échantillons Nettoyage aux ultra-sons des tubes vides et des grilles	Remise à température des échantillons Nettoyage aux ultra-sons des tubes vides et des grilles puis passage sous flux de gaz inerte (80 mL/min) à 400 °C pendant 4 h minimum

Tableau 11 (suite): Protocoles d'analyse pour les composés carbonylés en phase gazeuse et particulaire selon l'ancienne et la nouvelle méthodologie. *En vert, modifications apportées.*

	Phase Gazeuse (Tubes Tenax TA)		**Phase Particulaire (Filtres Quartz)**	
	Ancienne Méthode	Nouvelle méthode	Ancienne Méthode	Nouvelle méthode
Avant analyse	/	Dépôt d'étalon interne à la seringue électronique d'1 µL à 50 ng/µL sur la grille du tube, juste avant l'analyse NB : dans le cas où le dépôt de substituts n'a pu être fait directement après le prélèvement : remise à température des cartouches en dessiccateur puis dépôt à la seringue électronique d'1 µL d'une solution de substituts à 50 ng/µL. Attendre 5 jours de dérivatisation puis dépôt de l'étalon interne	- Dérivatisation : - Filtre coupé en 4, chaque morceau roulé et inséré dans un tube vide - Injection de 6 µL de solution (acétonitrile/eau (90/10) + PFBHA (27 mg/mL)) en 3 points dans le filtre - Exposition des tubes avec le ballon à 8 branches à la PFBHA (1 mL d'eau ultrapure + 90 mg de PFBHA) sous agitation pendant 2x20h - Attendre 5 jours minimum à température ambiante	Dérivatisation : - Filtre coupé en 2, les deux moitiés roulées et insérées dans un tube vide - Dépôt à la seringue électronique d'1 µL de solution de substituts à 50 ng/µL dans le filtre - Injection de 10 µL de solution (acétonitrile/eau (90/10) + PFBHA (27 mg/mL)) en 5 points dans le filtre sans utilisation du ballon à 8 branches - Attendre 5 jours minimum à température ambiante Dépôt d'étalon interne à la seringue électronique d'1 µL de solution à 50 ng/µL sur la grille, juste avant analyse
Analyse	Analyse par TD-GC/MS en EI avec recollection puis en CI, mode positif des tubes recollectés	Analyse par TD-GC/MS en EI avec recollection puis en CI, mode positif des tubes recollectés	Analyse par TD-GC/MS en EI avec recollection puis en CI, mode positif des tubes recollectés	Analyse par TD-GC/MS en EI avec recollection puis en CI, mode positif des tubes recollectés
Étalonnage externe	Préparation des supports de prélèvement : idem - Vaporisation au Thermal Tube Désorber 1 µL de solution d'étalons externes carbonylés (de 5 à 200 ng/µL) pendant 10 min à 275 °C sous flux de gaz inerte à 30 mL/min - Après prélèvement : idem - Analyse : en EI uniquement	- Préparation des supports de prélèvement : idem - Dépôt, sur la grille, à la seringue électronique d'1 µL de solution d'étalons externes carbonylés (de 5 à 200 ng/µL) - Passage pendant 1 min à 275 °C sous flux de gaz inerte à 30 mL/min au Thermal Tube Desorber - Après prélèvement : idem - Avant analyse : idem - Analyse : en EI uniquement	- Préparation des supports de prélèvement : idem - Préparation des supports pour l'analyse : idem - Filtre coupé en 4, puis insertion de chaque morceau dans un tube vide - Injection à la seringue électronique d'1 µL de solution d'étalons externes carbonylés (de 10 à 200 ng/µL) dans les filtres - Avant analyse : idem - Analyse : en EI uniquement	- Préparation des supports de prélèvement : idem - Préparation des supports pour l'analyse : idem - Filtre coupé en 2, les deux moitiés roulées et insérées dans un tube vide - Injection à la seringue électronique d'1 µL de solution d'étalons externes carbonylés (de 10 à 200 ng/µL) dans les filtres - Avant analyse : idem - Analyse : en EI uniquement

Tableau 12 : Protocoles d'analyse pour les composés hydroxylés en phase gazeuse et particulaire selon l´ancienne et la nouvelle méthodologie. *En vert, modifications apportées.*

	Phase Gazeuse (Tubes Tenax TA)		**Phase Particulaire (Filtres Téflon - Quartz)**	
	Ancienne Méthode	Nouvelle méthode	Ancienne Méthode	Nouvelle méthode
Préparation des supports de prélèvement	Régénération des cartouches Tenax TA sous flux de gaz inerte (80 mL/min) pendant18 h à 275 °C, suivie d'une analyse par TD-GC/MS pour vérifier l'état de « propreté » des cartouches	Régénération des cartouches Tenax TA sous flux de gaz inerte (80 mL/min) pendant 4 h minimum à 275 °C, suivie d'une analyse par TD-GC/MS pour vérifier l'état de « propreté » des cartouches	Calcination des filtres Téflon Quartz à 300°C pendant 5 h puis stockage à température ambiante	Calcination des filtres Téflon Quartz à 300°C pendant 5 h puis stockage à température ambiante
	Imprégnation en MTBSTFA des tubes Tenax TA sous flux d'hélium à 275 °C avec vaporisation de 0,3 µL de MTBSTFA pendant 11 min, puis stockage à température ambiante Remarque : cartouches à utiliser dans les 10 jours après imprégnation, car MTBSTFA sensible à l'humidité	Imprégnation en MTBSTFA des tubes Tenax TA sous flux d'hélium à 275 °C avec vaporisation de 0,3 µL de MTBSTFA pendant 11 min, puis stockage à température ambiante Remarque : cartouches à utiliser dans les 10 jours après imprégnation, car MTBSTFA sensible à l'humidité	/	/
	PRÉLÈVEMENT			
Après prélèvement	Dérivatisation au cours du prélèvement. Stockage à 4 °C	Dérivatisation au cours du prélèvement. Stockage à 4 °C	Filtres stockés à -16 °C	Filtres stockés à -16 °C
Préparation des supports pour l'analyse	Remise à température des échantillons	Remise à température des échantillons en dessiccateur	Remise à température des échantillons Nettoyage aux ultra-sons des tubes vides et des grilles	Remise à température des échantillons Nettoyage aux ultra-sons des tubes vides et des grilles puis passage sous flux de gaz inerte (80 mL/min) à 400 °C pendant 4 h minimum

Tableau 12 (suite) : Protocoles d'analyse pour les composés hydroxylés en phase gazeuse et particulaire selon l´ancienne et la nouvelle méthodologie. *En vert, modifications apportées.*

	Phase Gazeuse (Tubes Tenax TA)		**Phase Particulaire (Filtres Téflon - Quartz)**	
	Ancienne Méthode	Nouvelle méthode	Ancienne Méthode	Nouvelle méthode
Avant analyse	Post-dérivatisation : - Dépôt à la seringue de 2×0,3 µL de MTBSTFA en entrée et sortie de tubes - Mise du tube à 60 °C pendant 5 h - Après remise à température, l'analyse doit se faire dans les 5 heures	Post-dérivatisation : - Dépôt à la seringue électronique d'1 µL de la solution de substituts à 50 ng/µL - Dépôt à la seringue de 2×0,3 µL de MTBSTFA en entrée et sortie de tubes - Mise du tube à 60 °C pendant 5 h - Après remise à température, l'analyse doit se faire dans les 5 heures Dépôt d'étalon interne à la seringue électronique d'1 µL de la solution à 50 ng/µL sur la grille, juste avant l'analyse	Dérivatisation : - Filtre coupé en 4 puis inséré dans un tube vide - Injection de 10 µL de MTBSTFA dans le bouchon. Tube fermé à la verticale - Laisser à température ambiante pendant 24 h - L'analyse doit se faire dans les 5 heures	Dérivatisation : - Filtre entier roulé puis inséré dans un tube vide - Dépôt à la seringue électronique de 10 µL de la solution de substituts à 10 ng/µL - Injection de 10 µL de MTBSTFA dans le bouchon. Tube fermé à la verticale - Laisser à température ambiante pendant 24 h - L'analyse doit se faire dans les 5 heures Dépôt d'étalon interne à la seringue électronique d'1 µL de la solution à 25 ng/µL sur la grille, juste avant l'analyse
Analyse	Analyse par TD-GC/MS en EI	Analyse par TD-GC/MS en EI	Analyse par TD-GC/MS en EI	Analyse par TD-GC/MS en EI
Étalonnage externe	- Préparation de supports de prélèvement : idem - Dépôt à la seringue manuelle dans le Tenax TA avec l'utilisation des tubes « maison » d'1 µL de solution d'étalons externes hydroxylés (de 2 à 200 ng/µL) - Passage de 2 min à 275 °C sous flux de gaz inerte à 30 mL/min au Thermal Desorbeur Tube - Avant analyse : idem - Analyse : idem	- Préparation de supports de prélèvement : idem - Dépôt à la seringue électronique d'1 µL de solution d'étalons externes hydroxylés (de 2 à 200 ng/µL) sur la grille du tube - Passage de 2 min à 275 °C sous flux de gaz inerte à 30 mL/min au Thermal Desorbeur Tube - Avant analyse : idem - Analyse : idem	- Préparation des supports de prélèvement : idem - Humidification des filtres à 50% HR pendant 2h à un débit de 7 L/min. - Préparation des supports pour l'analyse : idem - Filtre coupé en 4 puis inséré dans un tube vide - Injection à la seringue électronique de 1 µL de solution d'étalons externes hydroxylés (de 10 à 200 ng/µL) dans le filtre - Avant analyse : idem - Analyse : idem	- Préparation des supports de prélèvement : idem - Humidification des filtres entre 70 et 80 % HR pendant 1h30 à un débit de 10 L/min. - Préparation des supports pour l'analyse : idem - Filtre entier roulé puis inséré dans un tube vide - Injection à la seringue électronique de 10 µL de solution d'étalons externes hydroxylés (de 10 à 200 ng/µL) dans le filtre - Avant analyse : idem - Analyse : idem

III.4.c.iv. Bilan

Les optimisations apportées à la méthode permettent d'avoir une plus grande confiance dans l'observation du signal du détecteur avec la possibilité de connaitre les variations de réponse obtenues d'une analyse à l'autre. Par ailleurs, une information est également apportée sur le bon déroulement de l'analyse en elle-même (étapes de dérivatisation et thermo-désorption).

Les résultats pour les étalonnages obtenus sont très satisfaisants. La Figure 51 présente les droites de calibration obtenues pour la quantification du pentanal en phase particulaire avec la méthode initiale et celle optimisée dans le cadre de ce travail de thèse. Pour chaque type d'étalonnage, une première calibration a été réalisée puis une seconde 5 à 8 jours après. Pour les 4 étalonnages, les linéarités obtenues sont satisfaisantes (R^2 situé entre 0,94 et 0,99). Néanmoins, la présence de l'étalon interne permet de mieux corriger la dérive observée du signal du détecteur entre les deux calibrations, la droite de calibration moyenne présentant un meilleur R^2 dans le cas des nouveaux protocoles (0,94 au lieu de 0,74 sans étalonnage interne).

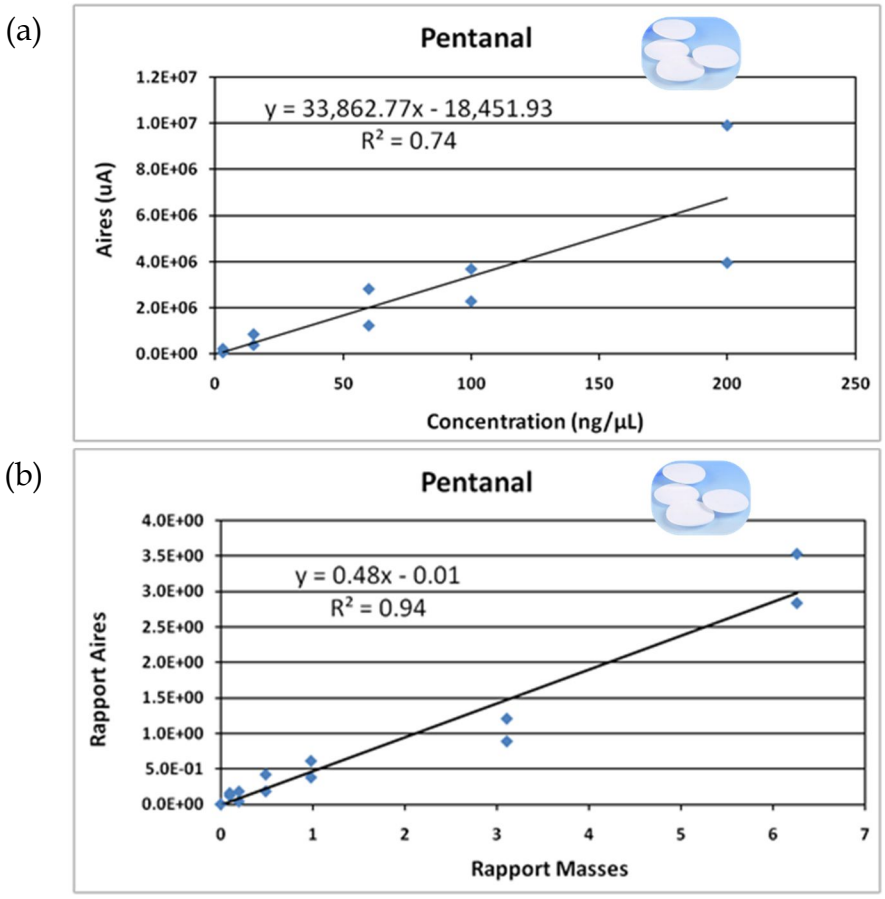
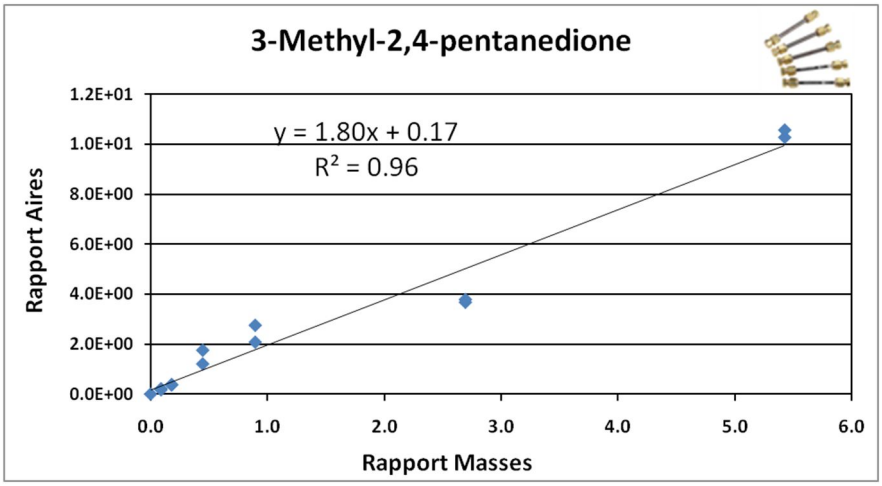


Figure 51 : Comparaison sans (a) et avec étalonnage interne (b) pour le pentanal en phase particulaire. L'étalon interne choisi pour la quantification est le 3-méthylbutyraldéhyde-d2

La dérive du signal est également prise en compte, dans le cas de la phase gazeuse, avec la mise en place de l'étalonnage interne. La Figure 52 présente les droites de calibration avec les nouveaux protocoles pour un composé di-carbonylé (le 3-méthyl-2,4-pentanedione) et un mono-hydroxylé (l'acide crotonique). Les R^2 obtenus pour la droite de calibration moyenne entre les deux calibrations réalisées à 10 jours d'intervalle (carbonylé) et 20 jours (hydroxylés) sont égaux respectivement à 0,96 et 0,99 ce qui est très satisfaisant.

(a)



(b)

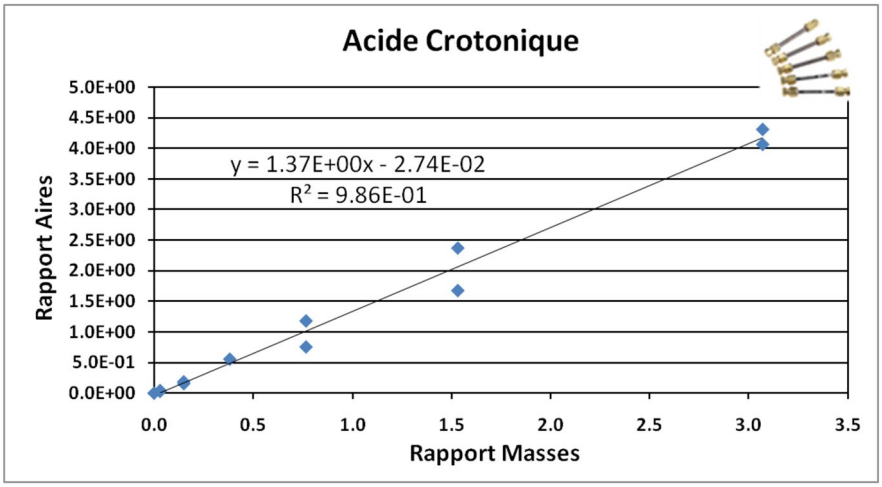


Figure 52 : Droites de calibration avec étalon interne du 3-méthyl-2,4-pentanedione (a) et de l'acide crotonique (b) en phase gazeuse. Les étalons internes utilisés sont respectivement l'acide pentanoique-d9 et la 2,3-butanedione-d6.

III.5. Organisation des analyses

Pour la campagne ChArMEx, j'ai analysé, dans le cadre de ce travail de thèse, l'ensemble des échantillons selon les nouveaux protocoles.

Pour la campagne Canopée, les analyses ont été réalisées avant la mise en place définitive de la nouvelle méthode. Les analyses ont été réalisées selon les protocoles initiaux sur deux périodes d'analyses

distinctes : une première partie en 2012 et une seconde en 2013/2014. Le Tableau 13 présente cette répartition et les étalonnages utilisés pour la quantification des composés identifiés dans les échantillons.

Des solutions de contrôle ont systématiquement été analysées lors des séquences d'étalonnage et lors de l'analyse des échantillons. Ces solutions permettent de corriger la réponse du signal de masse entre les différentes séquences.

Il est à noter que pour l'analyse des composés carbonylés, les échantillons analysés en avril 2014 ont été préparés avec le protocole utilisant le ballon pour 24 h. L'utilisation du ballon à 8 branches pour 24 h (contre 2 x 20 h initialement) avait d'ores et déjà été validée.

Tableau 13 : Répartition des analyses de la campagne de mesure Canopée et étalonnages associés. Les dates notées en gras sur le tableau représentent les périodes d'analyses pour les échantillons. Les lignes notées « Étalons » correspondent aux dates auxquelles les étalonnages ont été passés.

Date des prélèvements	29/05 J1	30/05 J2	31/05 J3	01/06 J4	02/06 J5	03/06 J6	04/06 J7	05/06 J8	06/06 J9
PFBHA Gaz				**Juin 2012**					
Étalons	*Octobre et Novembre 2011*								
PFBHA PM		**Avril 2014**		**Août 2012**			**Avril 2014**		
Étalons	*Oct et Nov 2011 et Avril 2014*			*Oct et Nov 2011*		*Oct et Nov 2011 et Avril 2014*			
MTBSTFA Gaz	**Juillet 2012**		**Juin 2013**	**Juillet 2012**			**Juin 2013**		
Étalons	*Nov 2011 et Mars 2012*		*Avril 2013*	*Nov 2011 et Mars 2012*		*Avril 2013*			
MTBSTFA PM		**Août 2014**			**Août 2012**		**Août 2014**		
Étalons	*Août 2014*								

Analyses réalisées sur la période 2012

Analyses réalisées sur la période 2013/2014

Les prélèvements ont été réalisés en 2012 par l'INERIS par Caroline Rio dans le cadre d'un post-doctorat ainsi qu'une partie des analyses (période 2012). La finalisation des analyses par TD-GC/MS et le traitement des données ont été réalisés par moi-même dans le cadre de ce travail de thèse (période 2013/2014).

IV. Assurance Qualité

IV.1. Stabilité des échantillons

Pour s'assurer de la conservation des échantillons, les cartouches ont été mises au réfrigérateur à 4 °C et les filtres ont été conservés dans un congélateur entre -16 et -20 °C. Pour les deux campagnes de terrain, les analyses ont été réalisées bien après les prélèvements (près d'un an et demi pour ChArMEx et jusqu'à 2 ans pour Canopée). Malgré les précautions suivies, la stabilité des échantillons peut ainsi se poser.

En ce qui concerne les cartouches, certaines études portant sur la stabilité des composés adsorbés dans des cartouches contenant du Tenax TA ont d'ores et déjà été menées avec des taux de récupération compris entre 10 % et 110 % pour des périodes de stockage de quelques jours à plus d'un an (14 mois) (Brown, 1996; Brown et al., 2014; Sunesson et al., 1999; Vandendriessche et al., 1991; Volden et al., 2005). Dans ces études différentes conditions sont testées, à savoir les protocoles de chargement des tubes, la quantité chargée sur les cartouches, la température de stockage une fois les tubes imprégnés (5 °C, 20 °C ou 40 °C) et le temps de stabilité avec des analyses réalisées à des intervalles réguliers. Les composés étudiés sont en général les BTX, les monoterpènes (α et β-pinène, limonène, sabinène) ou des composés plus fonctionnalisés tel que le phénol ou la méthyle éthyle cétone.

Dans leur étude, Brown et al. (2014) ont mis en évidence, sur une période de 14 mois, une perte significative pour les deux composés les plus volatils à savoir l'hexanal avec 90 % de perte et l'hydroxytoluène butylé avec 40 % de perte au bout d'un an. Les autres composés étudiés (l'hexane, le phénol, le toluène ou la cyclohexanone) ne présentent, eux, aucune perte significative. Vandendriessche et al. (1991) qui avaient étudié sur 14 mois la stabilité des BTX dans le Tenax, n'avaient pu faire de lien entre la volatilité des composés ou les différentes températures de stockage des échantillons (4 °C, température ambiante ou 40 °C). Les auteurs attribuaient la variabilité des résultats à l'influence de l'ordonnée à l'origine des différentes droites de calibration.

En outre, Coeur et al. (1997) avaient mis en évidence la formation de produits de dégradation dans le cas des terpènes (α-pinène et sabinène) avec le Tenax TA avec la formation de produits tels que des monoterpènes et des composés aromatiques. Les auteurs écartaient l'hypothèse d'une possible dégradation lors de l'étape de thermo-désorption et favorisaient l'hypothèse d'une dégradation des composés au cours du prélèvement.

Les différentes études de stabilité sur les cartouches de Tenax TA portaient néanmoins sur des composés non dérivatisés et en l'absence d'agent de dérivatisation. Pour tenter d'apporter des éléments de réponse, des tests de stabilité ont été lancés à la fin de la thèse de manière à évaluer l'évolution possible des composés à l'intérieur des cartouches. Les résultats devront ainsi être traités dans le cadre d'un prochain travail portant sur la méthode.

Concernant la stabilité des échantillons prélevés sur filtres, un test portant sur la stabilité au bout d'un an, de certains HAP sur des filtres Quartz stockés à -18 °C, a mis en évidence une variation moyenne de 3 % par rapport à la valeur initiale, pour l'ensemble des composés testés (Grandesso et al., 2013). Par ailleurs, aucune corrélation entre la variation des résultats et la volatilité des composés n'a pu être faite. Les résultats obtenus suggèrent ainsi une bonne stabilité des composés adsorbés sur filtres stockés en congélateur. Dans le cadre de ce travail de thèse, aucun test de stabilité n'a été réalisé dans le cas de la phase particulaire. Il serait envisageable dans une prochaine étude de la tester également. La question de stabilité des échantillons est un point critique qui nécessite des études pour mieux les appréhender. Dans le cadre de ce travail de thèse, de manière à combler l'absence de travaux sur la stabilité des échantillons, nous avons cherché systématiquement à comparer les données obtenues par TD-GC/MS avec ceux des autres équipes pour en vérifier la validité.

IV.2. Identification des composés

Selon l'agent de dérivatisation employé, des pics caractéristiques permettent l'identification des composés présentant la (ou plusieurs) fonction(s) ciblée(s) : soit une fonction cétone C=O dans le cas de la dérivatisation à la PFBHA soit un groupement hydroxyle OH avec l'emploi de la MTBSTFA. Le Tableau 14 récapitule les différentes m/z caractéristiques pour chaque agent.

Tableau 14 : Fragments caractéristiques en spectrométrie de masse selon le type d'ionisation pour les composés dérivatisés à la PFBHA ou à la MTBSTFA. *MMD : Masse Molaire Dérivatisée*

Agent de dérivatisation	Source d'ionisation	Ions (m/z)	Fragment correspondant
PFBHA	EI	181	$[C_6F_5CH_2]^+$
		MMD - 181	$[MMD - C_6F_5CH_2]^+$
		197	$[C_6F_5CH_2O]^+$
		MMD - 197	$[MMD - C_6F_5CH_2O]^+$
	CI	MMD + 1	$[MMD + H]^+$
		MMD + 29	$[MMD + C_2H_5]^+$
		MMD + 41	$[MMD + C_3H_5]^+$
MTBSTFA	EI	73	$[Si(CH_3)_3]^+$
		75	$[HOSi(CH_3)_2]^+$
		147	$[(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_3]^+$
		189	$[(CH_3)_2SiOSi(CH_3)_2C(CH_3)_3]^+$
		MMD – 57	$[MMD - CH_3]^+$
		MMD – 15	$[MMD - C(CH_3)_3]^+$
		MMD – 115	$[MMD - Si(CH_3)_2C(CH_3)_3]^+$
		MMD - 131	$[MMD - OSi(CH_3)_2C(CH_3)_3]^+$

De manière générale, les spectres de masse des composés dérivatisés avec la PFBHA présentent tous un pic caractéristique majoritaire pour le rapport m/z égal à 181 qui permet de discriminer rapidement les composés dérivatisés. Les spectres de masse des composés dérivatisés avec la MTBSTFA présentent de façon significative les rapports m/z 75 et/ou 73 même s'ils ne sont pas nécessairement majoritaires. Les ions 147 et 189 sont observés dans le cas uniquement de composés poly-fonctionnalisés (absents des spectres de masse pour les composés mono-fonctionnalisés). Cette caractéristique est très utile pour distinguer les composés mono des poly-fonctionnalisés. En outre, l'identification pour les composés carbonylés des ions (MMD - 181) ou (MMD - 197) en EI et (M + 1), (M + 29) et (M + 41) en CI et l'identification pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques des ions égaux à (MMD – 57) et (MMD – 15) permettent la détermination de la masse molaire des composés dérivatisés.

La Figure 53 présente un exemple de spectre de masse pour un composé carbonylé obtenu par analyse TD-GC/MS en EI dans les conditions décrites dans la première partie de ce chapitre. La molécule identifiée correspond à l'oxime du 3-méthyl-2-butenal. Des pics caractéristiques ont pu être identifiés sur le spectre, l'ion m/z 181 étant largement majoritaire. Pour certains composés, comme c'est le cas dans l'exemple, la masse moléculaire correspondant à la masse molaire dérivatisée (MMD) peut être présente sur le spectre de masse. Ce cas est plutôt rare pour la dérivatisation avec la PFBHA avec une source d'ionisation en EI, la méthode d'ionisation étant plus énergétique que la CI et entrainant une fragmentation plus importante.

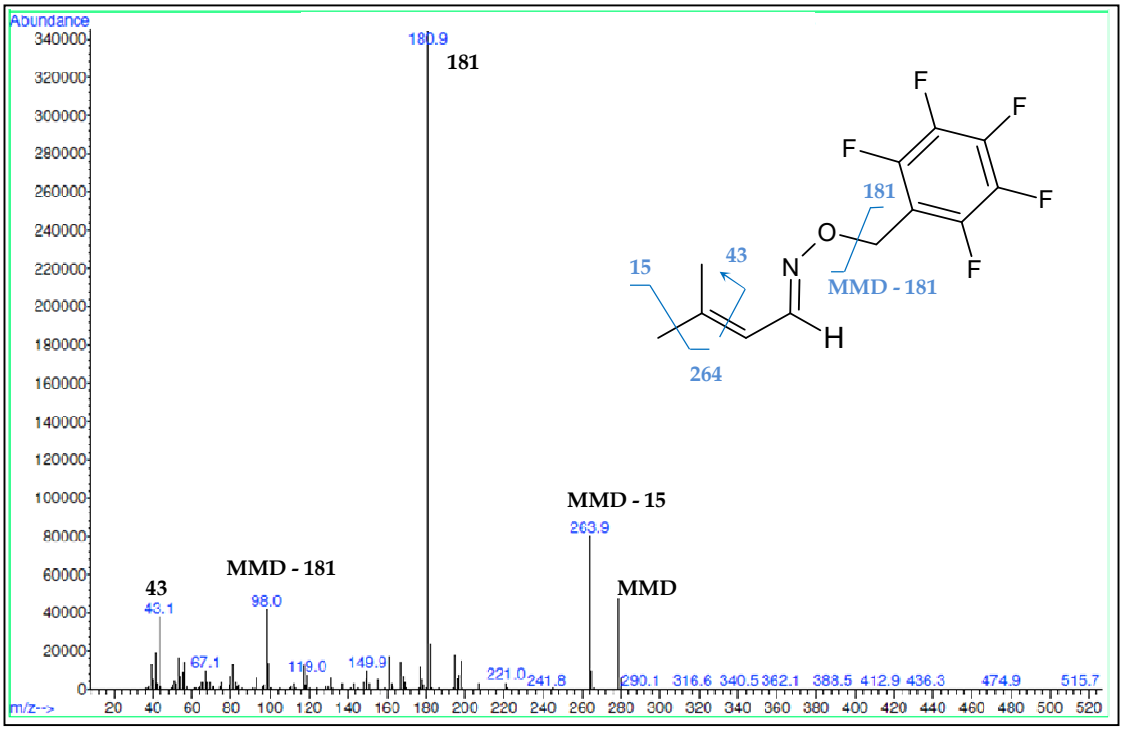


Figure 53 : Exemple de spectre de masse en EI pour un composé carbonylé dérivatisé à la PFBHA. La molécule présentée est l'oxime correspondant au 3-méthyl-2-butenal.

La Figure 54 présente un exemple de spectre de masse pour un di-hydroxy acide obtenu par analyse TD-GC/MS en EI dans les conditions décrites dans la première partie de ce chapitre. La molécule identifiée correspond au dérivé TBDMS de l'acide 2-méthylglycérique. L'ion 73 est dans cet exemple majoritaire ce qui est traditionnellement observé pour les composés poly-fonctionnalisés. A l'inverse, l'ion 75 est plutôt caractéristique des spectres de masse des composés mono-fonctionnalisés bien que dans tous les cas, les deux fragments soient présents. Le composé étudié possédant trois fonctions hydroxylées, les ions 147 et 189 sont également significatifs. La présence systématique des fragments (MMD – 57) et (MMD - 15) permet de déterminer la masse molaire dérivatisée et aide ainsi à la compréhension de l'ensemble du spectre. Les fragments (MMD – 43) et (MMD – 85) sont également très souvent observés. Chaves Das Neves et Vasconcelos (1987) expliquent leur formation à partir d'un réarrangement des fragments (MMD - 15) et (MMD – 57) avec une perte de CO.

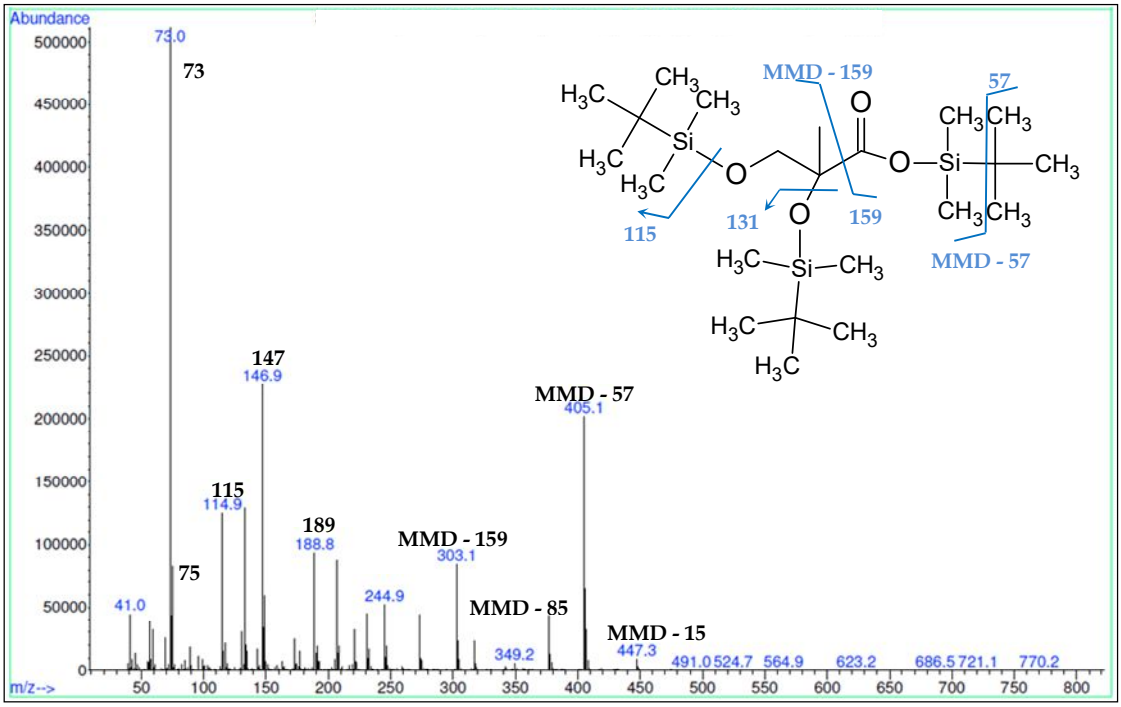


Figure 54 : Exemple de spectre de masse pour un composé hydroxylé dérivatisé à la MTBSTFA. La molécule présentée est le dérivé TBDMS de l'Acide 2-Méthylglycérique.

L'identification des composés dans les échantillons a été faite à partir des informations suivantes :

- le standard est disponible, le composé est donc identifié avec un très haut niveau de confiance grâce à son temps de rétention et à son spectre de masse
- à partir de son spectre de masse et/ou à partir du temps de rétention du composé
- à partir de la liste de composés obtenue lors du précédent travail de thèse (Rossignol, 2012) à la suite d'une expérience en chambre de simulation (oxydation du limonène dans EUPHORE)
- à partir des propositions de la bibliothèque NIST

Mis à part le premier point, l'identification de ce type de composé reste un exercice complexe. Les spectres de masse obtenus pour chaque composé ne sont pas caractéristiques du squelette des molécules. Les pics majoritaires sur les spectres de masse sont principalement liés à la fragmentation de l'un ou l'autre des deux agents de dérivatisation (voir Figure 53 et Figure 54).

En outre, la détermination de la masse molaire des composés dérivatisés s'est avérée plus simple dans le cas des hydroxylés pour lesquels l'identification de l'ion (MMD – 57) et (MMD – 15) a été systématique. Dans le cas des composés carbonylés, les spectres obtenus en CI sont très bruités et les spectres en EI présentent souvent un unique pic à 181 n'aidant pas à l'identification des composés. Le passage de composés étalons a permis dans les deux cas d'aider à la compréhension des mécanismes de rétention des composés dérivatisés et d'émettre des hypothèses quant à la structure de base du composé à identifier (nombre de fonctions, nombre de carbones).

IV.3. Quantification

Dans le cadre de l'ANR Canopée, la quantification a été réalisée sans la mise en place de l'étalonnage interne. Le signal était corrigé via l'utilisation de solutions de contrôle dans lesquelles les composés étaient dérivatisés en solution.

Dans le cadre du programme ChArMEx, les composés présents dans les échantillons ont été quantifiés avec l'étalonnage interne. Pour associer un composé à un substitut, sa structure doit s'approcher le plus possible de celle du substitut (nombre de carbones, nombre de fonctions, structure linéaire ou cyclique). Si les structures sont trop différentes, le substitut dont le temps de rétention est le plus proche de celui du composé est sélectionné.

Pour les deux campagnes, si le standard du composé identifié a été étalonné, la quantification se fait en utilisant la droite d'étalonnage obtenue. Dans le cas, où le standard du composé identifié dans les échantillons n'a pu être calibré, une quantification en équivalent est réalisée.

IV.3.a. Quantification avec le standard

Pour la campagne de terrain Canopée, les linéarités et les limites de détection sont les mêmes que celles présentées dans le manuscrit du travail de thèse précédent (Rossignol, 2012) et ne sont pas présentées de nouveau dans ce manuscrit.

Dans le cadre du programme ChArMEx, les différentes droites d'étalonnage pour la quantification des composés sont présentées en Annexes (Annexe D Annexe H). Pour chaque composé, le coefficient directeur et l'ordonnée à l'origine, quand la droite ne peut être forcée par zéro (tests statistiques réalisés,

voir Annexe N et Annexe O), sont précisés ainsi que leur écart-type respectif. Quand cela a été possible, plusieurs ions ont été intégrés pour chaque composé. Pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques, à cause d'une panne d'appareillage, l'analyse des échantillons sur cartouches Tenax TA a été réalisée sur deux périodes (Décembre 2014/Janvier 2015). Deux calibrations différentes avaient ainsi été analysées.

L'ensemble des paramètres des droites d'étalonnage est répertorié pour les différents protocoles en annexe (Annexe I et Annexe M). Dans ces tableaux, les limites de détection instrumentales ont été déterminées à partir de la solution la plus basse de la gamme d'étalonnage (5 ng/µL) en considérant trois fois la mesure du rapport signal sur bruit (en extraction d'ion). Ce rapport a pu être directement calculé avec le logiciel de traitement des chromatogrammes (Chemstation MSD, version E.02.02.1431). Les volumes de prélèvement utilisés pour déterminer les limites de détection en ng/m^3 correspondent à ceux qui peuvent être typiquement utilisés pour le prélèvement de la phase gazeuse (30 L) et pour celui de la phase particulaire (5 000 L).

De façon générale, les protocoles développés pour la phase gazeuse sur cartouches Tenax TA permettent d'obtenir des chromatogrammes avec un bruit de fond plus faible facilitant l'intégration. Les LD obtenues sur les cartouches Tenax TA et sur les filtres sont du même ordre de grandeur. Elles varient de 0,01 à 3 ng par cartouche (soit de 0,3 à 100 ng/m^3 c'est-à-dire de 0,1 à 33 ppt pour un volume de prélèvement de 30 L) et de 0,02 à 13 ng par filtre (soit de 4 pg/m^3 à 2,6 ng/m^3 pour un volume de prélèvement de 5 m^3). Ces limites de détection apparaissent très satisfaisantes pour l'ensemble des protocoles développés. Pour les composés carbonylés en phase gazeuse, ces limites sont en effet du même ordre de grandeur ou plus faibles que celles obtenues par Ho et Yu, 2002 prélevant des aldéhydes sur des cartouches Tenax TA pré-imprégnées en PFBHA avec des limites qui varient de 33 à 273 ng/m^3. Pour les composés hydroxylés en phase gazeuse, les limites de détection obtenues dans le cadre de ce travail de thèse sont du même ordre de grandeur voire inférieures aux concentrations mesurées, de quelques ppt à plus d'une centaine, dans la couche limite marine par Baboukas et al. (2000). Pour les composés carbonylés en phase particulaire, les limites de détection déterminées dans ce travail sont du même ordre de grandeur voire plus faibles que les concentrations mesurées en atmosphère réelle (par exemple Matsunaga, 2004; Matsunaga et al., 2003). Pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques en phase particulaire, cette méthode présente des limites de détection du même ordre de grandeur voire plus faibles que celles déterminées par Chiappini et al. (2006a) qui varient de 1 et à 7 ng par échantillon.

Les droites d'étalonnage obtenues correspondent à la droite moyenne entre deux calibrations passées avant et après les échantillons avec un minimum de 5 jours d'intervalle entre deux calibrations. Pour les composés carbonylés, les coefficients de corrélation varient entre 0,61 et 0,92. Le coefficient le plus

faible correspond à la calibration de la nopinone en phase gazeuse. Ce composé présente une structure cyclique, l'encombrement stérique de la molécule pouvant potentiellement gêner le bon déroulement de la dérivatisation (Schummer et al., 2009). Pour autant la forme non dérivatisée de la nopinone n'a pas été observée sur les chromatogrammes contrairement au camphre pour lequel une droite de calibration a pu être tracée. Dans ce cas, le substitut choisi est l'étalon interne, le pentadecane-d32. En outre, un seul composé bi-fonctionnalisé, le diméthylglyoxal a pu être calibré sur les filtres Téflon Quartz. Le glyoxal présentait un niveau élevé de blancs (rapport d'aires équivalent à celui de la solution à 200 ng) entraînant une absence de linéarité. Le 4-oxopentanal et le glutaraldéhyde présentaient, quant à eux, des pics égaux à ceux du bruit de fond.

Pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques, une baisse de la sensibilité a pu être observée entre l'étalonnage de Décembre 2014 et celui de Janvier 2015, les coefficients de corrélation obtenus variant entre 0,74 et 0,95 et entre 0,71 et 0,91. Pour l'étalonnage sur filtre Téflon Quartz, les coefficients de corrélation varient entre 0,58 et 1,00. Certains composés tels que l'acide pyruvique ou l'acide oxalique n'ont pu être étalonnés sur filtre, les pics correspondant à ces composés étant sensiblement proches du bruit de fond. L'acide méthacrylique et l'acide crotonique, quant à eux, ont été tracés sans substitut, les résultats avec l'étalonnage interne n'étant vraiment pas satisfaisants.

Bien que les coefficients de corrélation obtenus puissent apparaître faibles pour certains composés, les gammes de calibration passées ont permis d'établir des droites qui permettent de tenir compte de la variation des conditions d'analyse sur plusieurs jours et ainsi de quantifier les composés identifiés dans les échantillons ChArMEx qui ont été analysés aux mêmes périodes.

IV.3.b. Quantification en équivalent

Les composés présents dans les échantillons et pour lesquels le standard n'a pas été étalonné ont été quantifiés en équivalent avec un étalon externe de substitution.

Dans un premier temps, l'idée a été de comparer les facteurs de réponse par famille de composés (carbonylés, dicarbonylés, acides carboxyliques, acides dicarboxyliques, etc.) pour chaque type d'étalonnage (sur cartouches et sur filtres). Le but était de déterminer un facteur de réponse moyen par famille et par étalonnage. La Figure 55 présente sur un même graphique l'ensemble des droites de calibration réalisées sur cartouches Tenax TA en extraction d'ion (MMD – 57) pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques (étalonnage de Décembre 2014).

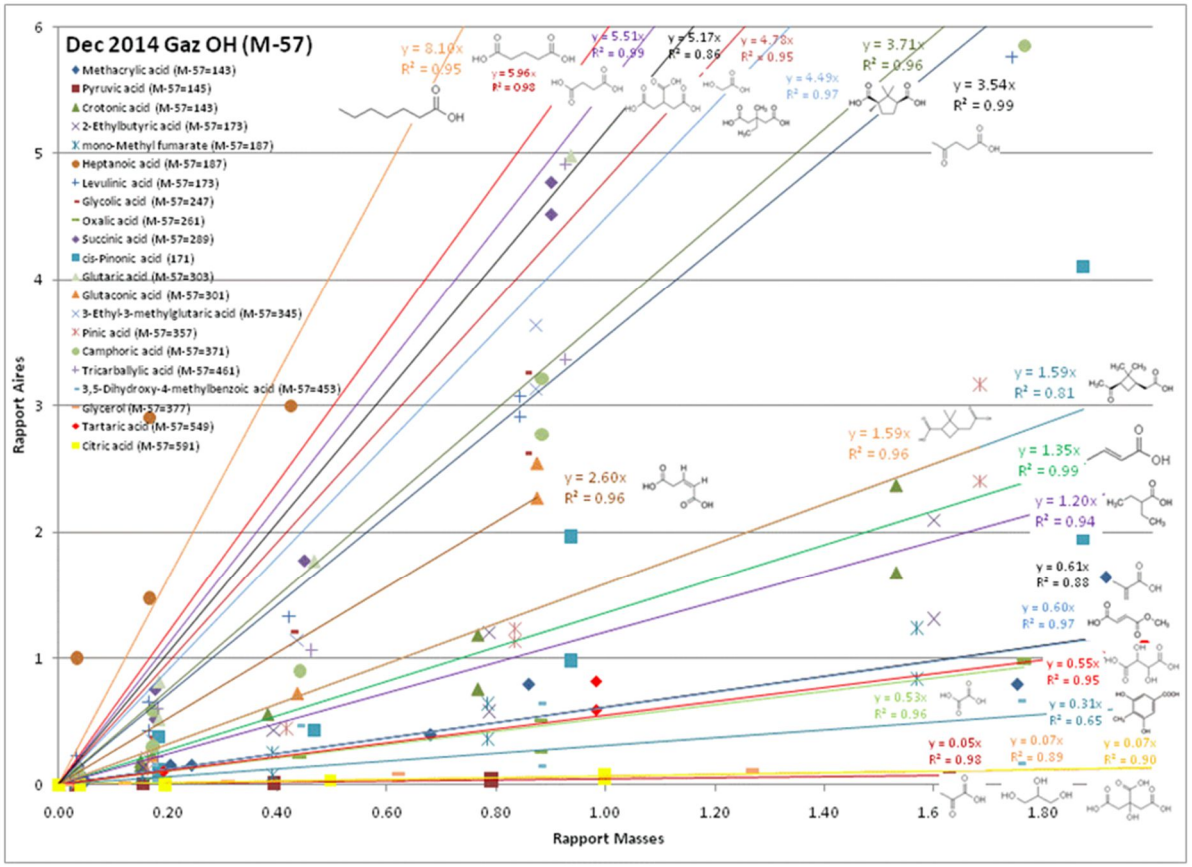


Figure 55 : Comparaison des coefficients directeurs pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques sur Tenax TA, en extraction d'ion (MMD - 57)

Les facteurs de réponse obtenus varient entre 0,05 pour l'acide pyruvique (céto-acide) et 8,10 pour l'acide heptanoïque (acide carboxylique). Les facteurs de réponse pour les di-acides c'est-à-dire l'acide oxalique (C_2), l'acide succinique (C_4) et l'acide glutarique (C_5), sont respectivement 0,53, 5,51 et 5,96. Si les facteurs de réponse pour les di-acides en C_4 et C_5 sont très proches, ce n'est pas le cas pour le di-acide en C_2. De la même manière pour les di-acides cycliques en C_4, le facteur de réponse de l'acide camphorique est égal à 3,71 et celui de l'acide pinique à 1,59. Il a été ainsi difficile de déterminer un facteur moyen de réponse pour un type de composé donné.

Le même travail a été réalisé pour différents fragments (m/z 181 pour les carbonylés et m/z 73, m/z 75 pour les hydroxylés et les acides carboxyliques), les comparaisons des coefficients directeurs conduisant aux mêmes conclusions que pour le fragment (MMD – 57).

La quantification en équivalent a donc été réalisée en sélectionnant l'étalon externe présentant une structure ou un temps de rétention le plus proche possible du composé à quantifier. Cette méthode de quantification présente de fortes limitations, chaque composé présentant un comportement propre pour les étapes de dérivatisation et de thermo-désorption. La solution idéale est de pouvoir analyser les échantillons dans les mêmes conditions (protocoles et moment d'analyse) que le standard.

IV.4. Détermination des incertitudes

Dans le guide Eurachem (Eurachem Guides, 2000), le terme « incertitude » est défini comme étant « un paramètre associé au résultat d'une mesure qui caractérise la dispersion des valeurs ». Les sources des incertitudes peuvent être multiples : calibration des appareils de mesure, échantillonnage, conditions environnementales, opérateur, etc.

La méthode utilisée dans ce travail de thèse pour déterminer les incertitudes a consisté à identifier tous les paramètres pouvant avoir une influence sur le résultat final en leur attribuant une incertitude-type. Le détail des équations utilisées est donné en annexe. Il est à noter que les solutions étalons n'étant pas réalisées de la même manière pour les campagnes ChArMEx et Canopée, la détermination des incertitudes sur la masse d'étalon est scindée en deux parties (Annexe N et Annexe O). La procédure suivie est ensuite la même pour les deux campagnes (Annexe P).

Le Tableau 15 récapitule la contribution de l'incertitude élargie à la concentration finale pour les composés quantifiés dans les échantillons de la campagne ChArMEx. Pour l'ensemble des protocoles, les incertitudes obtenues sont satisfaisantes. Les plus grandes incertitudes (colonne maximum) sont observées notamment pour les composés dont les concentrations sont très proches de la limite de quantification.

Tableau 15 : Contribution de l'incertitude élargie à la concentration finale pour les composés quantifiés dans les échantillons de la campagne ChArMEx.

Composés	Phase	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum
Carbonylés	Gazeuse	35 %	21 %	145 %	6 %
	Particulaire	41 %	41 %	132 %	6 %
Hydroxylés et Acides Carboxyliques	Gazeuse	54 %	32 %	223 %	6 %
	Particulaire	47 %	25 %	270 %	6 %

L'incertitude finale sur la concentration tient compte de l'incertitude-type sur la masse de composé et de l'incertitude-type sur le volume de prélèvement. Pour l'ensemble des protocoles, l'incertitude sur la masse constitue la plus grande part dans le calcul de l'incertitude finale. Elle compte en moyenne pour 75 % de l'incertitude totale.

L'incertitude de la masse finale de composé prend en considération l'incertitude-type sur la masse de composé mesuré dans l'échantillon et l'incertitude-type due à la variabilité des blancs. C'est ce dernier paramètre qui a le plus d'impact dans le calcul de l'incertitude-type sur la masse finale de composé. En

moyenne pour les quatre protocoles, elle représente 77 % de l'incertitude-type sur la masse finale de composé.

Dans le cadre des directives européennes, les incertitudes de mesure pour les polluants réglementés notamment le benzène et le benzo[a]pyrène sont de 25 et 50 % pour des niveaux mesurés aux alentours de 5 µg/m^3 dans le cas du benzène et de 1 ng/m^3 dans le cas du benzo[a]pyrène. Dans le cas des mesures réalisées par TD-GC/MS, les incertitudes moyennes obtenues sont très proches de celles du benzo[a]pyrène.

V. Synthèse générale

Les protocoles pour les composés carbonylés dans les deux phases ont été validés pour les composés monofonctionnels de C_5 à C_{10} et bi-fonctionnels de C_3 à C_5 avec la possibilité d'élargir la gamme à des composés de plus haute masse molaire bi et tri-fonctionnalisés, jusqu'à C_{10} par exemple.

Les protocoles pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques ont été validés pour des composés monofonctionnels à partir de C_5 et bi-fonctionnels (à l'exception des céto-diacides) ainsi que les hydroxy-diacides jusqu'à C_9. La mesure des céto-diacides et des tri-acides a été validée pour la phase gazeuse.

Ce travail a eu pour but, dans un premier temps, d'optimiser la préparation des échantillons pour les composés carbonylés en phase particulaire. Ces modifications ont permis de diminuer considérablement le temps de préparation des échantillons et de diminuer sensiblement le nombre de manipulations, sources de perte et de contamination pour les composés les plus volatils. Dans un deuxième temps, la mise en place d'un étalonnage interne a permis de rendre la méthode de quantification plus robuste en s'affranchissant de la variabilité du signal en spectrométrie de masse. Les performances de la méthode présentent des caractéristiques, notamment en ce qui concerne les gammes de concentrations atteintes, très satisfaisantes pour l'étude de l'aérosol organique oxygéné de nature *a priori* secondaire et ce, dans les deux phases.

Chapitre 3 :

Les campagnes Canopée & ChArMEx

I. L'aérosol organique en site source biogénique – L'ANR Canopée

I.1. Conditions générales de la campagne

I.1.a. Conditions météorologiques

Comme présenté dans le Chapitre 2, la campagne Canopée s'est tenue à l'O3HP du 29 Mai au 6 Juin 2012. Les conditions météorologiques enregistrées au cours des 9 jours de prélèvements sont répertoriées dans le Tableau 16. La Figure 56 présente la rose des vents sur l'ensemble de la campagne et les roses des vents correspondant aux situations diurne et nocturne.

Tableau 16 : Conditions météorologiques et paramètres environnementaux à l'O3HP au cours de la campagne Canopée

Paramètres environnementaux	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum
Température (°C)	18	17	29	10
Humidité Relative (%)	72	70	100	37
Vitesse de Vent (m/s)	1,7	1,5	5,4	-
Ozone (ppb)	46	46	68	28
NO_x (NO_2 + NO) (ppt)	480 (430 + 50)	380	1640	480

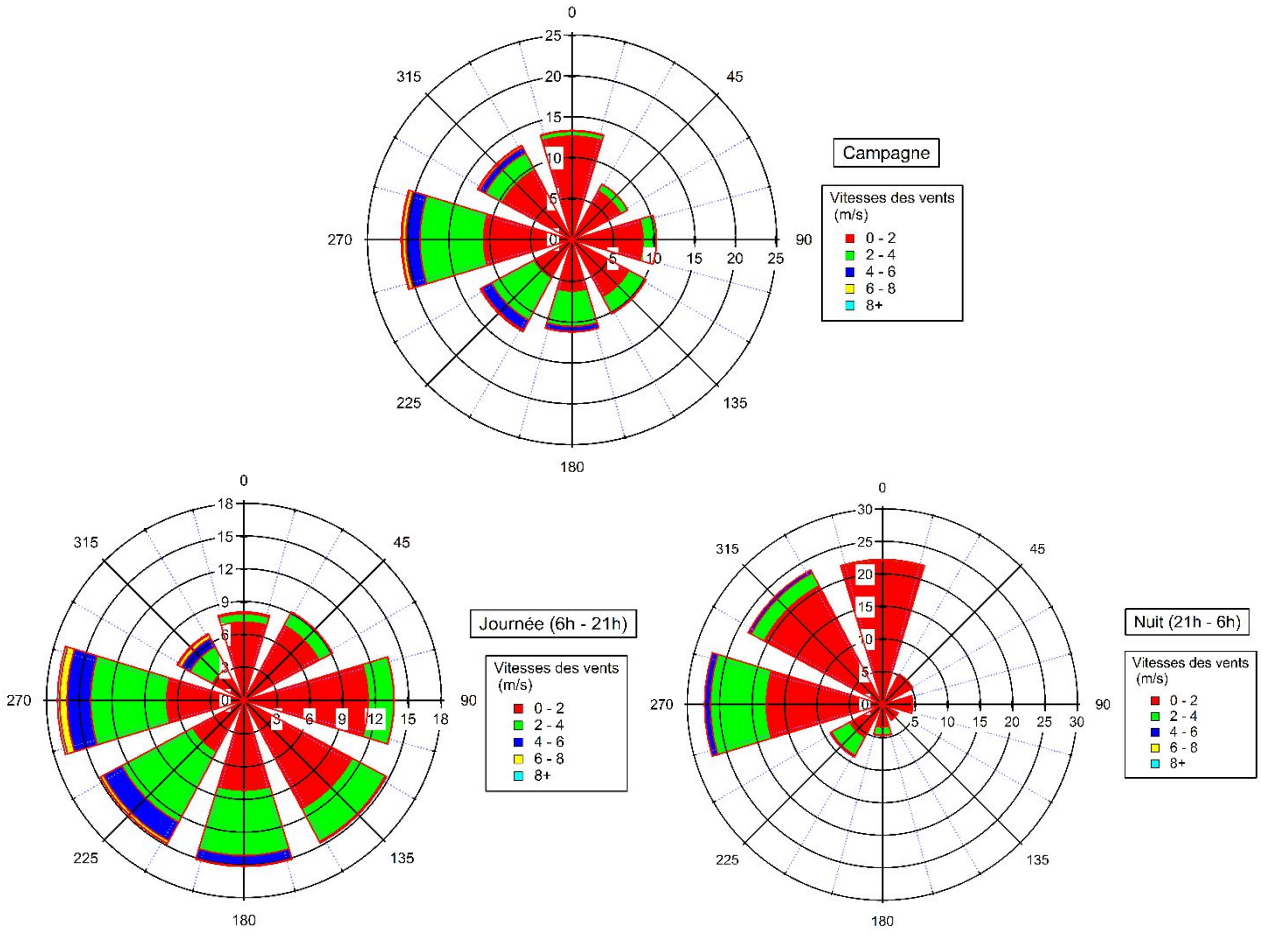


Figure 56 : Roses des vents pour les 9 jours de prélèvements à l'O3HP du 29 Mai au 6 Juin 2012

Les couleurs représentent les vitesses de vents, la direction des vents est en degrées (0 correspond au Nord, 180 au sud, 90 à l'est et 270 à l'ouest) ; l'axe radial correspond à l'occurrence des vents (en %)

La température a varié sur l'ensemble de la campagne de 10 à 29 °C avec une alternance régulière de maxima au cours de la journée et de minima observés la nuit. L'évolution de l'humidité relative présente également des cycles réguliers, anti-corrélés à ceux de la température, avec la nuit des maxima atteignant parfois la saturation, et des minima enregistrés la journée. Les profils journaliers de température et d'humidité relative au cours de la campagne Canopée sont présentés en Annexe Q.

Provenant principalement du secteur ouest, les vents enregistrés étaient relativement faibles avec un maximum de 5,4 m/s (soit 19 km/h) sur les 9 jours de prélèvements. Les situations diurne et nocturne présentent des caractéristiques différentes. Au cours de la journée, 75 % des vents proviennent des secteurs est, sud et ouest. Au cours de la nuit, les vents étaient principalement originaires des secteurs nord et ouest avec des vitesses plus faibles qu'en journée.

Les concentrations en ozone (données LSCE), de l'ordre de 46 ± 8 ppb, sont celles traditionnellement observées pour ce site (Gaudel et al., 2015). Les concentrations en NO_x (données LSCE), en moyenne égales à 480 ppt au cours de la campagne, sont typiques de celles mesurées en zone rurale et mettent en évidence, associées au faibles concentrations de CO (< 180 ppb, données LSCE), un faible impact anthropique des émissions primaires (Kalogridis et al., 2014).

I.1.b. Isoprène et Particules

Les mesures d'isoprène ont été réalisées par le LSCE sous la canopée, à 2 m du sol, par GC/FID sur un pas de temps de 30 minutes. Le nombre de particules (diamètre inférieur à 734 nm) a été mesuré toutes les 5 minutes par SMPS (données INERIS). Pour les mesures de température, d'humidité relative et de PAR, des moyennes horaires ont été calculées à partir des mesures réalisées toutes les 5 minutes dans le cas des deux premiers paramètres et toutes les secondes pour le PAR. Les paramètres environnementaux (température, humidité relative, direction et vitesses des vents, PAR) sont issus de la base de données de l'O3HP (http://o3hp.obs-hp.fr/index.php/fr).

Les évolutions temporelles de l'isoprène et du nombre de particules mesuré par SMPS et les variations des paramètres environnementaux sont représentées sur la Figure 57. Le PAR traduit l'ensoleillement du site dans la bande spectrale solaire impliquée dans le processus de photosynthèse (400 – 700 nm).

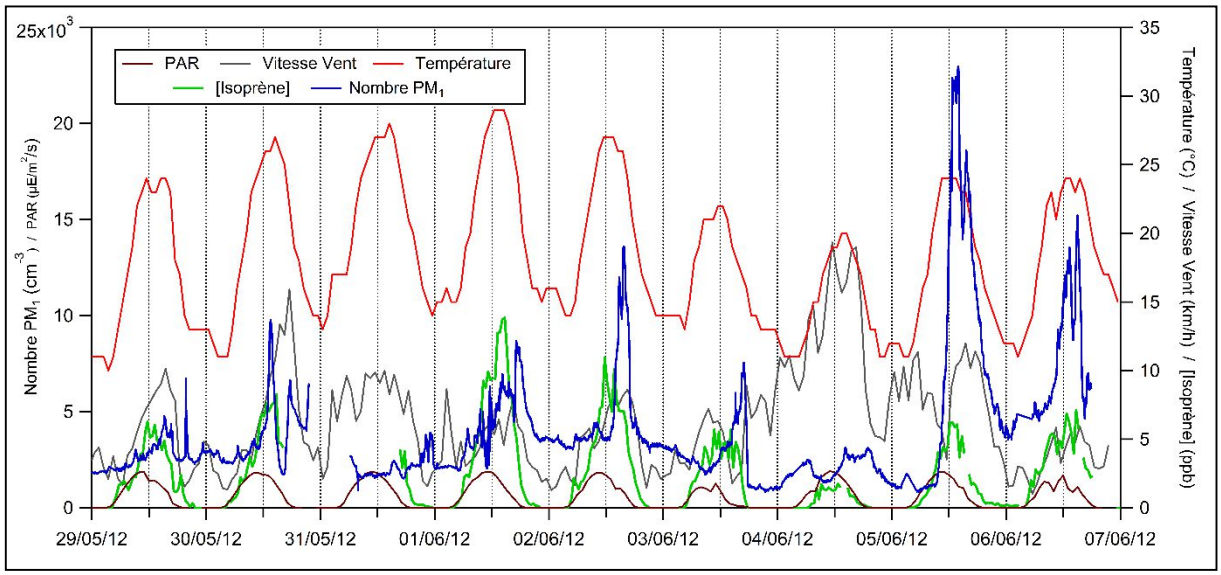


Figure 57 : Évolutions temporelles (UTC) des concentrations d'isoprène (mesure par GC/FID - données LSCE) et du nombre de particules (données SMPS) et variations des conditions de température, d'ensoleillement (PAR) et des vitesses de vent au cours de la campagne de terrain Canopée à l'O3HP.

Les concentrations d'isoprène observées au cours des 9 jours de prélèvements sont relativement élevées avec un maximum de 13,8 ppb pour la journée du 1er juin. Elles sont caractérisées pendant toute la campagne par un cycle journalier avec des maxima observés aux alentours de 14h (heure locale) et des minima la nuit. Cette évolution temporelle est corrélée avec les variations de température et de PAR. L'influence de ces paramètres sur les émissions des COVB par les végétaux est un phénomène bien connu et déjà observé dans la littérature (Goldstein et al., 1998; Guenther et al., 1993). Ainsi, la journée du 4 juin enregistre une diminution de l'ordre de 5 ppb pour les concentrations d'isoprène mesurées entre 12 h et 14 h (heures locales) par rapport à la moyenne des autres jours (moyenne des concentrations d'isoprène entre 12h et 14h égale à 6,6 ppb). Cette diminution de la concentration peut s'expliquer par différents phénomènes :

- la diminution des émissions d'isoprène liée à une diminution de température
- la dispersion des émissions locales d'isoprène avec l'augmentation des vitesses de vent notamment pour la journée du 4 juin où elles atteignent le maximum de 19 km/h enregistré.

Les pics d'isoprène des 5 et 6 juin sont accompagnés d'une augmentation du nombre de particules correspondant à des événements de nucléation principalement composés de petites particules dont le diamètre est inférieur à 40 nm. La Figure 58 présente la distribution en nombre et en taille des particules à l'O3HP pour les journées du 5 et 6 Juin 2012. Les pics de particules sont observés consécutivement aux pics d'isoprène et ce synchronisme suggère la formation d'AOS issus de l'oxydation de l'isoprène. Il faut cependant remarquer que ces événements de nucléation ne s'accompagnent pas de la persistance d'un aérosol secondaire submicronique mais semblent au contraire rapidement suivis par des périodes

où la charge en particules est bien moindre (Figure 58). Ainsi, on n'obtient pas la "classique" forme de "banana plot". Il est possible que cette observation soit due à l'augmentation des vitesses de vents dans l'après-midi du 5 juin notamment (cf. Figure 57) ainsi qu'à l'inversion des vents observée au crépuscule (cf. Figure 56).

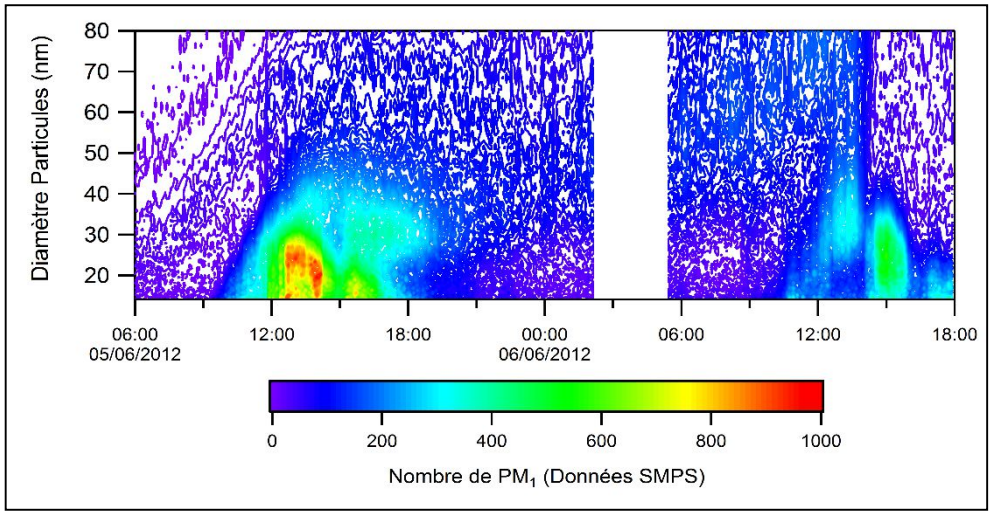


Figure 58 : Distribution en nombre et en taille des particules à l'O3HP pour les journées du 5 et 6 Juin 2012 (dates UTC)

Les concentrations maximales en isoprène sont enregistrées pour les journées du 1er et 2 juin 2012 (Figure 57). La concentration en isoprène n'a pu être mesurée par GC/FID pour la journée du 31 mai (mesure réalisée à 2 m). En revanche, une mesure PTR-MS a été réalisée entre le 29 et le 31 mai à 10 m du sol. L'évolution temporelle des concentrations en isoprène sur cette période est présentée en Annexe R. Pour les journées du 29 et 30 mai, les mesures de concentrations d'isoprène par GC/FID (2 m) et par PTR-MS (10 m) sont du même ordre de grandeur. En ce qui concerne la journée du 31 mai, la concentration en isoprène à 10 m est équivalente à celles des deux journées précédentes. Il semble ainsi très probable qu'il en soit de même pour la mesure à 2 m si elle avait pu être réalisée par GC/FID.

L'évolution temporelle de la concentration massique des $PM_{2,5}$ (données INERIS) au cours de la campagne est présentée sur la Figure 59. Une moyenne horaire a été calculée à partir des mesures TEOM réalisées sur un pas de temps de 10 minutes.

La concentration massique des $PM_{2,5}$ varie de 2 à 28 µg/m³ (moyenne 14 µg/m³) au cours de la campagne Canopée. Ce niveau de concentration est du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour d'autres sites forestiers. En Europe centrale, Kourtchev et al. (2009) rapporte une concentration moyenne en $PM_{2,5}$ de 14,0 µg/m³. Les journées du 29 et du 30 mai enregistrent une concentration massique importante en particules (moyenne à 19 µg/m³ avec un maximum à 26 µg/m³). La concentration

massique en $PM_{2,5}$ atteint son maximum (28 µg/m³) au cours des journées du 1er et 2 juin qui enregistrent également les concentrations maximales d'isoprène observées au cours de la campagne.

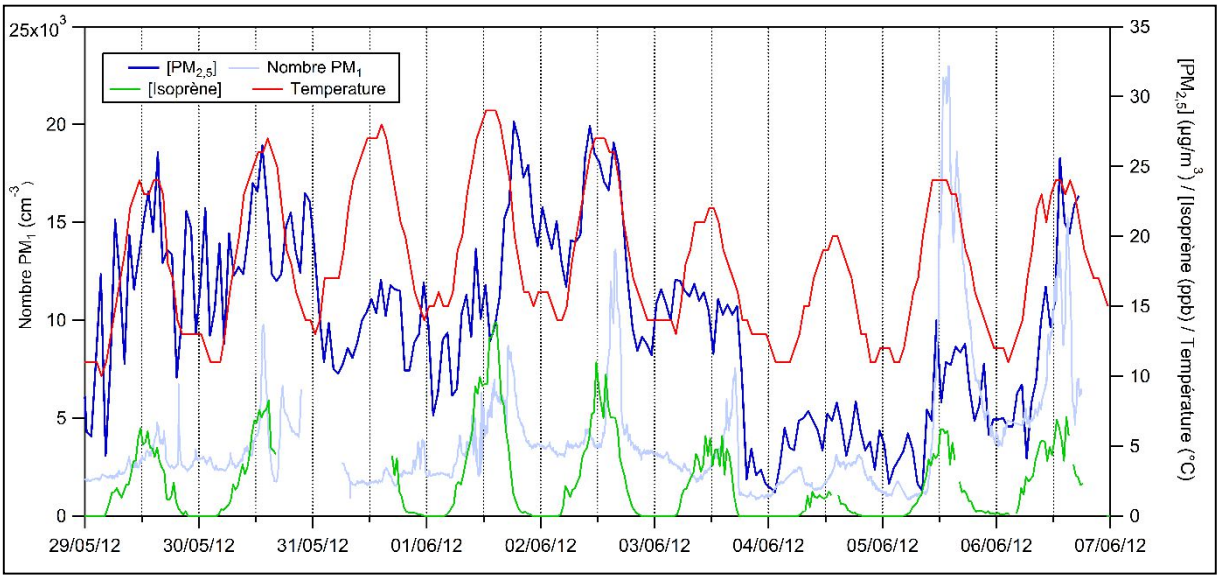


Figure 59 : Évolutions temporelles (UTC) des concentrations d'isoprène (mesure par GC/FID - données LSCE), du nombre de particules (données SMPS) et de la concentration massique des $PM_{2,5}$ (données TEOM) et variation des conditions de température au cours de la campagne de terrain Canopée à l'O3HP.

Afin de caractériser, à l'échelle moléculaire, les produits d'oxydation formés, les échantillons collectés sur toute la période en phase gazeuse et particulaire ont été analysés par TD-GC/MS. Un intérêt particulier a été porté aux résultats concernant les 1er et 2 juin 2012.

I.2. Analyse par TD-GC/MS – Présentation des jeux de données

I.2.a. Identification des composés

Les méthodes pour permettre la détection et l'identification par TD-GC/MS des composés fonctionnalisés sont décrites dans le Chapitre 2. L'ensemble des composés pour lesquels une identification a été possible est présenté dans le Tableau 17 (classement par temps de rétention). Une classification est réalisée en fonction des moyens d'identification des composés :

- l'identification est considérée certaine si le standard est disponible et a pu être analysé dans les mêmes conditions d'analyse que les échantillons
- l'identification est potentielle dès lors que le composé étalon n'a pu être analysé. L'identification est alors faite à partir du spectre de masse du composé (détermination de la masse molaire), de la comparaison du spectre avec des spectres de référence issus de la bibliothèque Nist ainsi que du temps de rétention du composé qui permet de déterminer le nombre de carbones notamment

Les composés en gras dans le Tableau 17 correspondent à des produits d'oxydation connus de l'isoprène (Brégonzio-Rozier et al., 2015; Carlton et al., 2009; Claeys et al., 2004; Healy et al., 2008).

Les chromatogrammes obtenus pour les échantillons gazeux et particulaires dérivatisés à la PFBHA et à la MTBSTFA dans le cadre du projet Canopée sont présentés en annexe de ce manuscrit (Annexe S).

Tableau 17 : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ;MM : Masse Molaire ;SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

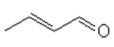
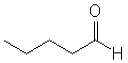
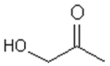
Identification							Quantification				
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification Références	Étalon externe	Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
								m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
Composés dérivatisés avec la PFBHA											
EI : 39, 53, 64, 82	/	/	82	2-Méthylfurane		Étalon Robinson et al. (2011)	2-Méthylfurane	82	blanc	82	309 ± 14
EI : 39, 53, 61, 82	/	/	82	**3-Méthylfurane**		SM/TR/Nist Brégonzio-Rozier et al. (2015)	2-Méthylfurane	ND	ND	82	611 ± 28
EI : 41, 72, 117, 181, 206, 253	253	1	58	**Acétone**		Étalon Müller et al. (2006)	Acétone	181	24890 ± 1470	181	16 ± 1
EI : 117, 161, 181, 236	253	1	58	Propanal		Étalon Müller et al. (2006)	Propanal	253	392 ± 40	253	20 ± 1
EI : 117, 181, 195, 197, 198, 251	251	1	56	Acroléine (= 1-Propénal)		Étalon Jaoui et al. (2014)	Acroléine	251	1536 ± 91	251	4 ± 9
EI : 43, 57, 181, 195, 250	267	1	72	2-Butanone (= Méthyl Éthyl Cétone)		Étalon Müller et al. (2006)	2-Butanone	181	1452 ± 93	181	1 ± 1
EI : 41, 69, 181, 265	265	1	75	**Méthacroléine**		Étalon Healy et al. (2008)	Méthacroléine	181	169 ± 10	181	blanc
EI : 42, 56,69, 99, 117, 181, 195, 264, 265	265	1	75	**Méthyl Vinyl Cétone (= 3-Buten-2-one)**		Étalon Healy et al. (2008)	Méthyl Vinyl Cétone	181	1717 ± 101	181	blanc
EI : 41, 56, 131, 181, 195, 235, 264	267	1	72	Butanal		Étalon Müller et al. (2006)	Butanal	181	178 ± 56	181	blanc
EI : 43, 181, 250, 265 **CI** : 266, 294, 306	265	1	70	2-Buténal (= Crotonaldéhyde)		SM/TR/Nist Müller et al. (2006)	3-Méthyl-2-buténal	264	blanc	264	<LQ
EI : 43, 73, 181, 213, 254 **CI** : 256, 284, 296	255	1	60	**2-Hydroxypropanal (= Glycolaldéhyde)**		SM/TR Rossignol (2012) Matsunaga et al. (2003)	Butanal	ND	ND	181	17 ± 1
EI : 41, 55, 69, 161, 181, 222, 239	281	1	86	Pentanal		Étalon Müller et al. (2006)	Pentanal	181	175 ± 55	181	2 ± 0,2
EI : 42, 71, 181, 240, 269 **CI** : 270, 298, 310	269	1	74	**Hydroxyacétone**		Étalon Matsunaga et al. (2003)	Hydroxyacétone	181	431 ± 207	181	28 ± 1

Tableau 17 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ;SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

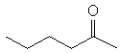
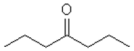
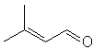
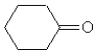
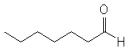
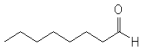
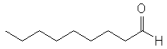
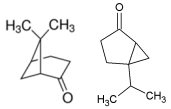
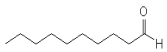
Identification							Quantification				
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification Références	Étalon externe	Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
								m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 72, 94, 117, 181, 197, 236, 253, 277	295	1	100	2-Hexanone		Étalon Berndt et al. (2003)	Gaz : 2-Hexanone PM : 2-Butanone	181	210 ± 40	181	<LQ
EI : 41, 56, 70, 86, 100, 128, 181, 253, 309	309	1	114	4-Heptanone		Standard	2-Butanone	ND	ND	181	<LQ
EI : 43, 98, 117, 131, 161, 181, 264, 279	279	1	84	3-Méthyl-2-buténal		Étalon	3-Méthyl-2-buténal	264	blanc	264	<LQ
EI : 41, 67, 82, 112, 161, 181, 263, 276, 293	293	1	98	Cyclohexanone		Nist/SM/TR Rossignol (2012)	2-Butanone	ND	ND	181	<LQ
EI : 41, 55, 69, 99, 128, 161, 181, 222, 239	309	1	114	Heptanal		Standard Müller et al. (2006)	Pentanal	181	195 ± 35	181	blanc
EI : 41, 55, 69, 82, 99, 124, 142, 169, 181, 222, 239	323	1	128	Octanal		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Müller et al. (2006)	Pentanal	181	377 ± 25	181	blanc
EI : 39, 51, 65, 77, 89, 181, 271, 301	301	1	106	Benzaldéhyde		Étalon Müller et al. (2006)	Benzaldéhyde	181	880 ± 59	181	blanc
EI : 41, 55, 69, 81, 99, 117, 156, 161, 181, 222, 239	337	1	142	Nonanal		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Matsunaga et al. (2003)	Pentanal	181	700 ± 42	181	1 ± 0,4
EI : 181, 221, 253, 276, 290	333	1	138	Nopinone Co-élution avec Sabinacétone		Étalon Cahill et al, (2006)	Nopinone	NQ	NQ	NQ	NQ
EI : 41, 55, 69, 83, 99, 117, 161, 181, 222, 239	351	1	156	Décanal		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Matsunaga et al. (2003)	Pentanal	181	1191 ± 72	181	blanc
EI : 99, 117, 161, 181, 195, 239, 448	448	2	58	**Glyoxal**		Étalon Matsunaga et al. (2004)	Glyoxal	181	846 ± 50	181	54 ± 16
EI : 41, 55, 161, 181, 195, 222, 239, 265, 462	462	2	72	**Méthylglyoxal**		Étalon Matsunaga et al. (2004)	Méthylglyoxal	181	1216 ± 72	181	73 ± 3
EI : 42, 99, 161, 181, 195, 279, 446, 476	476	2	86	Diméthylglyoxal		Étalon Rossignol (2012) Jaoui et al, (2012)	Diméthylglyoxal	476	358 ± 167	476	14 ± 3

Tableau 17 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

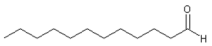
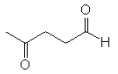
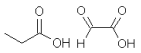
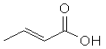
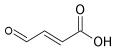
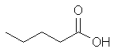
Identification							Quantification				
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification Références	Étalon externe	Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
								m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 43, 181, 198, 222, 239, 253	379	1	184	Dodécanal		SM/TR Rossignol (2012)	Pentanal	181	82 ± 13	181	<LQ
EI : 42, 82, 161, 181, 195, 208, 252, 279, 293, 309, 490	490	2	100	4-Oxopentanal		Étalon Matsunaga et al. (2004)	4-Oxopentanal	181	1084 ± 72	181	88 ± 146
EI : 68, 181, 265, 295, 476	476	2	86	2-Méthylpropanedial		SM/TR Rossignol (2012)	Glyoxal	181	134 ± 59	181	<LQ
Composés dérivatisés avec la MTBSTFA											
EI : 45, 55, 73, 75, 85, 99, 129, 171	186	1	72	Acide 2-Propenoïque (= Acide Acrylique)		SM/TR/Nist	Gaz : Hydroxyacétone PM : Acide Crotonique	MMD - 57	853 ± 130	75	2 ± 1
EI : 75, 115, 131, 149, 173	188	1	74	**Acide Propanoïque ou Glyoxilique**		Standard SM/TR/Nist Cahill et al, (2006)	Gaz : Acide Glyoxilique PM : Acide Crotonique	MMD - 57	1630 ± 134	MMD - 57	<LQ
EI : 43, 75, 113, 145, 187	202	1	145	Acide 2-Méthylpropanoïque		SM/TR	Acide Heptanoïque	75	51 ± 25	MMD - 57	blanc
EI : 41, 69, 99, 143, 185	200	1	86	**Acide Méthacrylique**		Étalon	Gaz : Acide Méthacrylique PM : Acide Crotonique	MMD - 57	22 ± 9	MMD - 57	<LQ
EI : 43, 73, 75, 103, 115, 145	202	1	88	**Acide Pyruvique**		Étalon Kawamura et Yasui (2005)	PM : Acide Crotonique	ND	ND	MMD – 57	<LQ
EI : 41, 75, 115, 145, 187	202	1	88	Acide Butanoïque		SM/TR/Nist	Acide Heptanoïque	75	498 ± 28	75	blanc
EI : 45, 75, 115, 159, 201	216	1	102	Acide 3-Méthylbutanoïque		SM/TR	Acide Heptanoïque	ND	ND	75	<LQ
EI : 41, 75, 99, 143, 185	200	1	86	Acide Crotonique		Étalon	Acide Crotonique	ND	ND	MMD - 57	1 ± 1
EI : 75, 85, 113, 157, 199	214	1	100	Acide 2-Méthyl-2-buténoïque (= Acide Angélique)		SM/TR	Acide Crotonique	ND	ND	75	<LQ
EI : 75, 115, 145, 157, 199	214	1	100	Acide 4-Oxo-2-buténoïque		SM/TR White et al. (2014)	Acide Crotonique	ND	ND	75	<LQ
EI : 41, 58, 75, 115, 129, 159, 201	216	1	102	Acide Pentanoïque		Étalon	Gaz : Acide Pentanoïque PM : Acide Heptanoïque	MMD - 57	237 ± 21	75	<LQ

Tableau 17 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

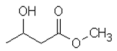
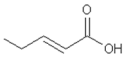
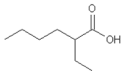
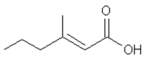
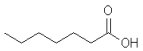
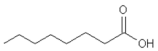
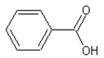
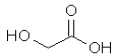
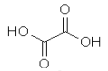
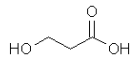
Identification							Quantification				
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification Références	Étalon externe	Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
								m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 43, 73, 75, 117, 133, 175, 213	232	1	118	Méthyl-3-hydroxybutanoate		SM/TR	mono-Méthylfumarate	ND	ND	75	2 ± 1
EI : 43, 75, 131, 173, 215	230	1	116	Acide 2-Éthylbutyrique		Étalon	Acide 2-Éthylbutyrique	MMD – 57	269 ± 21	MMD - 57	<LQ
EI : 45, 75, 113, 157	214	1	100	Acide 2-Pentenoïque		SM/TR/Nist	Acide Crotonique	ND	ND	75	2 ± 1
EI : 43, 75, 99, 129, 145, 155, 173, 181, 215	230	1	116	Acide Lévulinique		Étalon Jaoui et al. (2006)	Acide Lévulinique	MMD – 57	80 ± 20	MMD - 57	9 ± 1
EI : 43, 75, 99, 129, 143, 171, 213	228	1	114	Acide 4-Oxo-2-pentenoïque		SM/TR/Nist White et al. (2014)	Acide Crotonique	ND	ND	75	1 ± 1
EI : 41, 75, 115, 129, 201, 243	258	1	144	Acide 2-Éthylhexanoïque		Nist/SM/TR	Acide Heptanoïque	75	97 ± 22	ND	ND
EI : 41, 75, 117, 145, 185, 227	242	1	128	Acide 3-Méthyl-2-hexenoïque		SM/TR	Acide Crotonique	ND	ND	MMD – 57	<LQ
EI : 41, 75, 95, 116, 131, 187, 229	244	1	130	Acide Heptanoïque		Étalon Rossignol (2012)	Acide Heptanoïque	75	136 ± 26	MMD – 57	<LQ
EI : 41, 75, 105, 131, 201, 243	258	1	144	Acide Octanoïque		Nist/SM/TR	Acide Heptanoïque	75	1443 ± 95	ND	ND
EI : 51, 77, 105, 135, 179, 221	236	1	122	Acide Benzoïque		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque	75	3391 ± 177	75	4 ± 1
EI : 41, 57, 73, 85, 103, 133, 147, 189, 219, 247	304	2	76	Acide Glycolique		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Glycolique	MMD – 57	3 ± 18	MMD – 57	3 ± 0,2
EI : 41, 57, 73, 115, 147, 189, 261, 303	318	2	90	**Acide Oxalique**		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Oxalique	ND	ND	73	6 ± 1
EI : 43, 73, 99, 115, 133, 147, 173, 187, 201, 275, 317	332	2	104	Acide 2-Hydroxy-2-méthylpropanoïque		SM/TR/Nist Rossignol (2012)	Acide Glycolique	73	7 ± 78	75	<LQ
EI : 41, 57, 73, 75, 115, 133, 147, 189, 218, 303, 318	318	2	90	Acide 3-Hydroxypropanoïque		Nist/SM/TR Rossignol (2012)	Acide Glycolique	73	84 ± 7	73	<LQ

Tableau 17 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

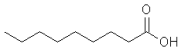
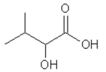
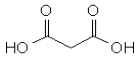
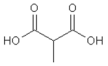
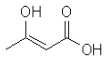
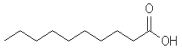
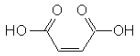
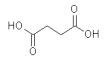
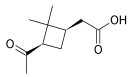
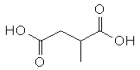
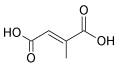
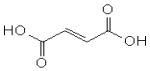
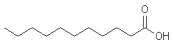
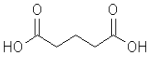
Identification							Quantification				
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification Références	Étalon externe	Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
								m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 41, 75, 117, 129, 131, 171, 215, 257	272	1	158	Acide Nonanoïque		SM/TR/Nist Rossignol (2012)	Acide Heptanoïque	75	234 ± 31	75	<LQ
EI : 45, 59, 73, 133, 147, 189, 261, 289, 331	346	2	118	Acide 2-Hydroxy-3-méthylbutanoïque		Nist/SM/TR	Acide Glycolique	73	48 ± 12	ND	ND
EI : 73, 115, 133, 147, 189, 275, 317	332	2	104	Acide Malonique (= Acide Propanedioïque)		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Succinique	ND	ND	73	8 ± 3
EI : 73, 147, 189, 215, 289, 331	346	2	118	Acide 2-Méthylmalonique (= Acide Méthylmuconique)		Nist/SM/TR White et al. (2014)	Acide Succinique	ND	ND	73	<LQ
EI : 41, 57, 73, 133, 147, 199, 273, 315	330	2	102	Acide 3-Hydroxy-2-butenoïque		Nist/SM/TR	Acide Succinique	ND	ND	73	<LQ
EI : 41, 75, 129, 131, 229, 271	286	1	172	Acide Décanoïque		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque	75	106 ± 12	75	<LQ
EI : 41, 57, 73, 117, 133, 147, 189, 287, 329	344	2	116	Acide Maléique		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Succinique	73	<LQ	73	2 ± 0,4
EI : 41, 57, 73, 115, 129, 147, 189, 243, 289, 331	346	2	118	Acide Succinique (= Acide Butanedioïque)		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Succinique	MMD – 57	5 ± 16	MMD – 57	22 ± 1,3
EI : 43, 55, 75, 125, 171, 213	298	1	184	Acide cis-Pinonique		Étalon (Yu et al., 1999a)	Acide cis-Pinonique	ND	ND	171	1 ± 1
EI : 41, 73, 115, 147, 189, 229, 303, 345	360	2	132	Acide 2-Méthylsuccinique		SM/TR Rossignol (2012) Kawamura et Yasui (2005)	Acide Succinique	ND	ND	73	3 ± 1
EI : 41, 73, 97, 115, 133, 147, 187, 243, 287, 301, 343	358	2	130	Acide 2-Méthyl-2-butenoïque (= Acide Citraconique ou Mésaconique)		SM/TR/Nist Cahill et al, (2006)	Acide Succinique	ND	ND	MMD – 57	<LQ
EI : 41, 57, 73, 75, 84, 113, 133, 156, 230, 245, 287, 329	344	2	116	Acide Fumarique		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Succinique	ND	ND	MMD – 57	1 ± 1
EI : 41, 57, 75, 95, 129, 131, 243, 285, 300	300	1	186	Acide Undécanoïque		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque	75	30 ± 15	MMD – 57	1 ± 0,4
EI : 41, 57, 73, 75, 129, 147, 189, 303, 345	360	2	132	Acide Glutarique (= Acide Pentanedioïque)		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Glutarique	MMD – 57	4 ± 17	MMD – 57	6 ± 1

Tableau 17 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

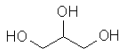
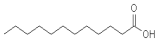
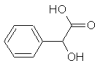
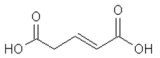
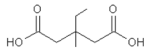
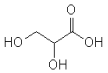
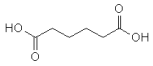
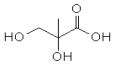
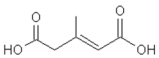
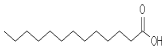
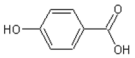
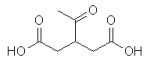
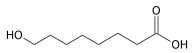
Identification							Quantification				
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification Références	Étalon externe	Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
								m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 41, 57, 73, 89,115, 133, 147, 171, 189, 245, 377, 419	434	3	92	Glycérol (= 1,2,3-Trihydroxy-propane)		Étalon Jaoui et al. (2014)	Glycérol	MMD – 57	563 ± 31	MMD – 57	2 ± 1
EI : 39, 75, 89, 129, 131, 257, 299	314	1	200	Acide Dodécanoïque		SM/TR Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque	75	<LQ	MMD – 57	1 ± 0,4
EI : 73, 75, 147, 189, 221, 257, 295, 323, 365	380	2	152	Acide Mandélique		Nist/SM/TR	Acide Succinique	73	6 ± 36	ND	ND
EI : 73, 75, 147, 225, 259, 301, 343	358	2	130	Acide Glutaconique		Standard	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	3 ± 1
EI : 73, 97, 115, 147, 189, 345, 387	402	2	174	Acide 3-Éthyl-3-méthylglutarique		Étalon	Acide 3-Éthyl-3-méthylglutarique	ND	ND	MMD – 57	<LQ
EI : 41, 57, 73, 133, 147, 159, 175, 177, 189, 221, 231, 391, 433	448	3	106	Acide 2,3-Dihydroxypropanoïque (= Acide Glycérique)		Nist/SM/TR Rossignol (2012) (Kourtchev et al., 2008b)	Glycérol	ND	ND	115	6 ± 1
EI : 41, 57, 73, 111, 147, 227, 309, 317, 343, 359	374	2	146	Acide Hexanedioïque (= Acide Adipique)		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Succinique	ND	ND	73	1 ± 1
EI : 41, 57, 73, 115, 133, 147, 189, 231, 245, 273, 303, 318, 377, 405, 447	462	3	120	**Acide 2-Méthylglycérique (= 2-MGA)**		Étalon Claeys et al. (2004)	Acide 2-Méthylglycérique	ND	ND	115	2 ± 1
EI : 73, 75, 95, 115, 147, 315, 343	372	2	144	Acide 3-Méthyl-2-pentenedioïque		SM/TR/Nist	Acide Glutarique	ND	ND	73	3 ± 1
EI : 41, 75, 129, 178, 206, 271	328	1	214	Acide Tridécanoïque		SM/TR Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque	75	<LQ	ND	ND
EI : 73, 115, 133, 147, 189, 231, 245, 273, 405, 447	462	3	120	Acide 2,3-Dihydroxybutanoïque		SM/TR	Acide 2-Méthylglycérique	ND	ND	MMD – 57	<LQ
EI : 73, 129, 309, 343	366	2	138	Acide 4-Hydroxybenzoïque		SM/TR/Nist Pietrogrande et al. (2014)	Acide Succinique	73	43 ± 14	MMD – 57	6 ± 1
EI : 41, 57, 73, 75, 111, 147, 185, 317, 345, 387	402	2	174	Acide Cétonorlimonique		SM/TR Rossignol (2012) Kleindienst et al. (2007)	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	5 ± 4
EI : 73, 75, 147, 199, 331, 373	388	2	160	Acide 8-Hydroxyoctanoïque		SM/TR/Nist	Acide Succinique	73	15 ± 16	MMD – 57	<LQ

Tableau 17 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

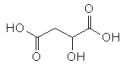
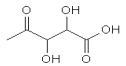
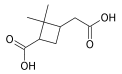
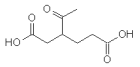
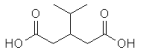
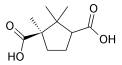
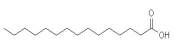
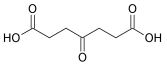
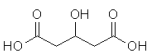
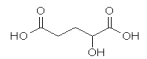
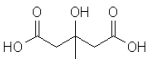
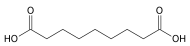
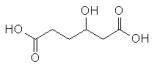
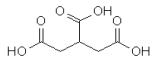
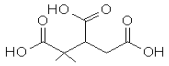
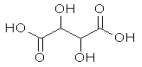
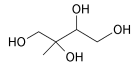
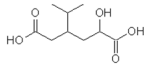
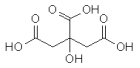
Identification							Quantification				
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification Références	Étalon externe	Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
								m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 41, 75, 129, 171, 213, 285, 327	342	2	114	1,5-Hexadiène-3,4-diol		Standard	Acide Heptanoïque	75	<LQ	131	<LQ
EI : 41, 73, 115, 133, 147, 189, 217, 247, 287, 419, 461	476	3	134	Acide Malique		Standard Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Succinique	MMD – 57	<LQ	MMD – 57	6 ± 2
EI : 41, 73, 115, 147, 189, 217, 273, 301, 331, 405, 433, 475	490	3	148	DHOPA (= Acide 4-Oxo-2,3-dihydroxypentanoïque)		Étalon Kleindienst et al. (2004)	Acide 2-Méthylglycérique	ND	ND	115	3 ± 0,2
EI : 41, 57, 73, 105, 119, 133, 147, 163, 189, 221, 263, 337, 359, 379	394	2	166	Acide 1,2-Benzènedicarboxylique (= Acide Phtalique)		Nist/SM/TR Kleindienst et al. (2012)	Acide Succinique	ND	ND	MMD – 57	4 ± 1
EI : 55, 75, 129, 157, 171, 214, 357, 399	414	2	186	Acide Pinique		Étalon (Yu et al., 1999a)	Acide Pinique	ND	ND	115	14 ± 1
EI : 41, 55, 75, 97, 105, 111, 125, 185, 199, 227, 331, 359, 401	416	2	188	Acide Cétolimonique		SM/TR Rossignol (2012) Kleindienst et al. (2007)	Acide Glutarique	ND	ND	75	7 ± 1
EI : 73, 75, 111, 129, 157, 185, 213, 271, 299, 317, 345, 387	402	2	174	Acide 3-Isopropyl-pentanedioïque		SM/TR Jaoui et al. (2005)	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	<LQ
EI : 73, 147, 157, 211, 371, 413	428	2	200	Acide Camphorique		Étalon	Acide Camphorique	ND	ND	MMD – 57	1 ± 1
EI : 75, 83, 89, 97, 129, 207, 299, 341	356	1	242	Acide Pentadécanoïque		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque	75	44 ± 26	75	<LQ
EI : 73, 75, 111, 157, 185, 213, 271, 317, 345, 387	372	1	144	Acide 4-Oxoheptanedioïque		SM/TR/Nist Rossignol (2012)	Acide Succinique	ND	ND	75	3 ± 1
EI : 44, 73, 115, 133, 147, 175, 227, 259, 301, 355, 433, 447, 459, 475	490	3	148	HGA (= Acide 3-Hydroxyglutarique)		Étalon Rossignol (2012) Claeys et al. (2007)	Acide Glutarique	ND	ND	73	10 ± 1
EI : 41, 57, 73, 115, 133, 147, 149, 171, 189, 245, 261, 273, 303, 331, 359, 405, 433, 475	490	3	148	Acide 2-Hydroxyglutarique		SM/TR Rossignol (2012) (Kourtchev et al., 2008b)	Acide Glutarique	ND	ND	73	5 ± 2
EI : 39, 73, 99, 115, 133, 147, 185, 315, 345, 419, 431, 447, 461, 476, 489	504	3	162	Acide 3-Hydroxy-3-méthylglutarique		SM/TR/Nist	Acide Glutarique	ND	ND	73	3 ± 1
EI : 73, 75, 129, 241, 301, 359, 401	416	2	188	Acide Nonanedioïque (= Acide Azélaïque)		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Glutarique	ND	ND	73	1 ± 0,4

Tableau 17 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne Canopée.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

Identification							Quantification				
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification Références	Étalon externe	Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
								m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 43, 75, 117, 129, 313, 355	370	1	256	Acide Hexadécanoïque (= Acide Palmitique)		SM/TR Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque	75	<LQ	75	2 ± 1
EI : 45, 59, 73, 115, 133, 147, 231, 273, 447, 489	504	3	162	Acide 3-Hydroxyhexanedioïque		SM/TR Rossignol (2012)	Acide Glutarique	ND	ND	73	4 ± 1
EI : 41, 57, 73, 115, 147, 289, 461, 475, 503	518	3	176	Acide Tricarballylique		Étalon Fu et Kawamura (2011)	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	3 ± 0,2
EI : 73, 99, 115, 147, 189, 255, 287, 317, 329, 489, 531	546	3	204	MBTCA (= Acide 3-Méthyl-1,2,3-tricarboxylique)		Étalon (Szmigielski et al., 2007a)	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	7 ± 1
EI : 45, 55, 73, 115, 133, 147, 189, 199, 221, 281, 373, 549, 591	606	4	150	Acide Tartrique		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	<LQ
EI : 41, 73, 89, 115, 147, 231, 303, 403, 535,	592	4	136	**Méthyl-Tétrols (2 pics) 2-méthylerythritol et 2-méthylthreitol**		SM/TR Claeys et al. (2004)	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	<LQ
EI : 41, 57, 73, 115, 147, 191, 241, 317, 357, 431, 489, 531	546	3	204	Acide 2-Hydroxy-4-isopropylhexanedioïque		SM/TR Kleindienst et al. (2007)	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	1 ± 0,03
EI : 41, 43, 73, 75, 129, 341, 383	398	1	284	Acide Octadécanoïque (= Acide Stéarique)		SM/TR Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque	75	<LQ	75	1 ± 1
EI : 73, 115, 147, 189, 357, 403, 431, 459, 591, 633	648	4	192	Acide Citrique		Étalon Kawamura et Yasui (2005)	Acide Glutarique	ND	ND	73	<LQ

En phase gazeuse, une identification a pu être proposée pour 24 composés carbonylés (dérivatisation à la PFBHA) et 33 composés hydroxylés et acides carboxyliques (dérivatisation à la MTBSTFA). En phase particulaire, 29 composés dérivatisés à la PFBHA et 72 avec la MTBSTFA ont été identifiés. Les structures des composés présentent un nombre de carbones variant de 3 à 18 et elles sont mono à tétra-fonctionnalisées.

Pour les carbonylés en phase gazeuse, des composés mono-fonctionnalisés de C_3 à C_{12} et des composés bi-fonctionnalisés de C_3 à C_5 ont pu être identifiés. En phase particulaire, les composés présentant les mêmes caractéristiques (nombre de carbones et de fonctions) sont observés avec en plus un composé en C_6 bi-fonctionnalisé.

Pour les hydroxylés et les acides carboxyliques en phase gazeuse, des composés mono-fonctionnalisés de C_3 à C_{18} ainsi que des composés comprenant trois fonctions en C_4 ont été mis en évidence. En phase particulaire, les mêmes types de composés mono-fonctionnalisés ont été identifiés mais également de nombreux composés poly-fonctionnalisés : hydroxy-acides et di-acides (2 groupements OH de C_2 à C_8), tri-alcools, di-hydroxy-acide, hydroxy-di-acides, tri-acides (3 groupements OH de C_3 à C_9) et deux composés tétra-fonctionnalisés (C_4 et C_6). Ces composés de haut poids moléculaire en phase particulaire (absents de la phase gazeuse) présentent des rapports O/C particulièrement élevés avec un maximum de 1,5 pour l'acide tartrique.

En outre, la méthacroléine et la méthyl vinyl cétone ont pu être identifiées dans les échantillons ainsi que l'acide 2-méthylglycérique (MGA). Les deux premiers composés sont connus pour être les principaux produits d'oxydation de l'isoprène (première génération) et le MGA issu de la seconde génération d'oxydation (Carlton et al., 2009). La présence de ces composés dans les échantillons en phase particulaire suggère ainsi le rôle de l'isoprène dans la formation d'AOS.

Si l'oxydation de l'isoprène apparaît donc être une source d'AOS, la présence de certains autres composés tels que la nopinone co-éluée à la sabinacétone, l'acide cis-pinonique, l'acide pinique, l'acide céto-norlimonique et l'acide céto-limonique suggèrent également l'implication d'autres précurseurs notamment le pinène et le limonène.

I.2.b. Quantification des composés

Une quantification en phase gazeuse et/ou particulaire a été réalisée selon la méthode présentée dans le Chapitre 2. Aussi bien pour la phase gazeuse que pour la phase particulaire, les concentrations sont corrigées de la moyenne des blancs (une moyenne unique a été calculée à partir des blancs de transport et des blancs de laboratoire). Les résultats sont présentés dans le Tableau 17. Les concentrations indiquées correspondent à la moyenne obtenue sur l'ensemble de la campagne. Les incertitudes associées déterminées à partir de la méthode présentée dans le Chapitre 2 et en annexe (cf Annexes O et P) sont également précisées.

Les concentrations obtenues couvrent une large gamme variant de quelques ng/m³ à plusieurs µg/m³. Les concentrations les plus élevées sont observées en phase gazeuse pour laquelle les composés carbonylés varient de 82 ng/m³ (dodécanal) à 25 µg/m³ (acétone) et les composés hydroxylés et acides carboxyliques de 1 ng/m³ (acide tridécanoïque) à 3,4 µg/m³ (acide benzoïque). Les concentrations en phase particulaire sont plus faibles que celles relevées en phase gazeuse. Elles varient de 1 à 88 ng/m³ (4-oxopentanal) pour les composés carbonylés et de 1 ng/m³ à 22 ng/m³ (acide succinique) pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques.

La forte concentration observée pour l'acétone en phase gazeuse est en accord avec d'autres données de la littérature. Kesselmeier et Staudt (1999) estiment une gamme de concentrations pour ce composé comprise entre 1 et 25 µg/m³, la concentration mesurée à l'O3HP se situant ainsi dans la partie haute. Les sources biogéniques connues pour ce composé sont nombreuses à savoir la végétation (émission directe ou indirecte), les feux de forêts, les processus microbiens ou encore les insectes (Fall, 2003; Jacob et al., 2002; Kesselmeier et Staudt, 1999; Singh et al., 1994). Le site de l'O3HP étant situé au milieu de la forêt, l'ensemble des sources décrites excepté les feux de forêt sont susceptibles d'être à l'origine des concentrations mesurées en acétone. Des processus secondaires comme l'oxydation des COV anthropiques et/ou biogéniques, notamment ceux possédant un groupement isopropyl, peuvent également conduire à la formation d'acétone dans l'atmosphère (Alvarado et al., 1999; Khan et al., 2015; Reissell et al., 1999). Des mesures réalisées par PTR-MS et par GC/MS au-dessus d'une forêt en Finlande rapportent des concentrations plus faibles en acétone variant entre 0,5 ppb (soit 1,2 µg/m³) et 2 ppb (soit 4,7 µg/m³) (Kajos et al., 2015). Les différences de concentrations entre la littérature et le site de l'O3HP peuvent s'expliquer par des niveaux de précurseurs et des conditions photochimiques *a priori* différentes entre les deux régions d'étude. Un exercise d'inter-comparaison avec les données PTR-MS est présenté dans la suite de ce manuscrit (Figure 61 p.159).

En phase particulaire, la concentration du 3-méthylfurane, composé non dérivatisé, est particulièrement élevée (611 ng/m³). Ce composé est libéré dans l'atmosphère par des processus de combustion de fuel fossile ou issu des déchets de la biomasse. Il est également formé par réaction entre l'isoprène et le radical OH (Atkinson et al., 1989; Tapia et al., 2011). Dans l'air ambiant, le 3-méthylfurane a été mesuré au-dessus d'un site forestier, en zone rurale par Montzka et al. (1995), lesquels rapportent des concentrations estimées à 60 ppt (≈ 200 ng/m³) la journée et des niveaux de 40 ppt (≈ 134 ng/m³) au cours de la nuit. Les auteurs mettent en évidence une forte corrélation entre ce composé et l'isoprène (R^2=0,82) et estiment que les concentrations du 3-méthylfurane pendant la journée représentent environ 2 % de la concentration d'isoprène. Dans le cas de la campagne Canopée, la concentration du 3-méthylfurane, présent en phase particulaire, représente en moyenne 6 % des concentrations d'isoprène en journée, ses rendements étant estimés de l'ordre de 1 à 7% selon les auteurs (Brégonzio-Rozier et al., 2015; Tapia et al., 2011). Il faut cependant souligner que la quantité d'isoprène ayant effectivement réagi

par rapport à celle mesurée n'est pas connue. Pour tenter de surpasser cette limitation, on cherche à corréler le 3-méthylfurane avec le produit d'oxydation de l'isoprène le plus réactif, la MACR. Cependant, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence ($R^2 < 0,05$). Ceci peut s'expliquer, d'une part, par le fait qu'il est possible que d'autres hémiterpènes non mesurés (par exemple, le MBO) conduisent également à la formation du 3-méthylfurane. Une deuxième explication réside dans le fait que la MACR et le 3-méthylfurane possèdent une réactivité différente.

Pour les hydroxylés et les acides carboxyliques, en phase particulaire, les composés les plus abondants sont les acides di-carboxyliques, l'acide succinique étant le plus abondant au cours de la campagne. La présence en quantité significative de ces composés en phase particulaire a déjà été rapportée dans la littérature à plusieurs reprises (Chebbi et Carlier, 1996; Kawamura et Ikushima, 1993; Satsumabayashi et al., 1989).

En phase gazeuse, les concentrations des composés mono-fonctionnalisés linéaires saturés (excepté l'acétone) sont comprises entre 82 ng/m^3 pour le dodécanal à 1,5 µg/m^3 pour la 2-butanone. Les faibles concentrations de ces composés en phase particulaire (inférieures à 1 ng/m^3) suggèrent une formation de ces produits en phase gazeuse. Leur présence en phase particulaire est probablement due à des processus de conversion gaz-particule et/ou à une dégradation mécanique de la surface des végétaux. Il est également observé au cours de la campagne que les concentrations minimales pour les aldéhydes linéaires sont atteintes principalement la nuit. En outre, Matsunaga et al. (2003) mettent en évidence la similarité des variations diurnes du décanal et du nonanal avec celle de l'intensité lumineuse. La végétation est très probablement la source principale d'émission de ces composés, qui sont considérés comme des composés primaires.

Les principaux produits d'oxydation de l'isoprène ont des concentrations comprises entre 162 et 4559 ng/m^3 (moyenne à 1714 ng/m^3) pour la méthyl vinyl cétone et 30 à 489 ng/m^3 (moyenne à 169 ng/m^3) pour la méthacroléine. Des concentrations similaires au-dessus d'une forêt sont déjà rapportées dans la littérature (Martin et al., 1991; Montzka et al., 1995). Il est connu que les deux produits sont formés avec des rendements similaires (Brégonzio-Rozier et al., 2015). Cependant les gammes de concentrations observées sont dans un rapport de 1 à 10. Bien que des sources additionnelles de MVK ne puissent être exclues, il est probable que cet écart de concentrations entre les deux produits majoritaires de l'oxydation de l'isoprène soit dû à la plus forte réactivité de la méthacroléine (t~4h contre t~7h ; durée de vie calculée vis a vis de la réaction avec OH comme oxydant principal avec une concentration moyenne sur 12h égale à 2,0x10^6 molécules/cm^{-3}) (Atkinson, 2000). De manière indirecte, cet écart confirme l'oxydation de produits secondaires et la continuation de la chimie oxydative au-delà de la deuxième génération.

I.3. Inter-comparaison des données

Chaque fois que cela a été possible nous avons cherché à comparer nos résultats à ceux des autres équipes opérant lors de la campagne.

La Figure 60 présente les résultats obtenus en phase particulaire pour trois traceurs d'oxydation de précurseurs biogéniques : l'acide 2-méthylglycérique (traceur de l'isoprène) et les acides cis-pinonique et pinique (traceurs du pinène). Les données obtenues par analyse TD-GC/MS sont comparées à celles obtenues par analyse LC/MS/MS (données LSCE).

Les résultats obtenus sont satisfaisants. Les gammes de concentrations sont similaires pour les deux méthodes d'analyse notamment pour les 2-méthylglycérique et cis-pinonique. Les évolutions temporelles des composés sont en accord entre les deux méthodes avec l'observation d'un pic caractéristique notamment le 2 juin.

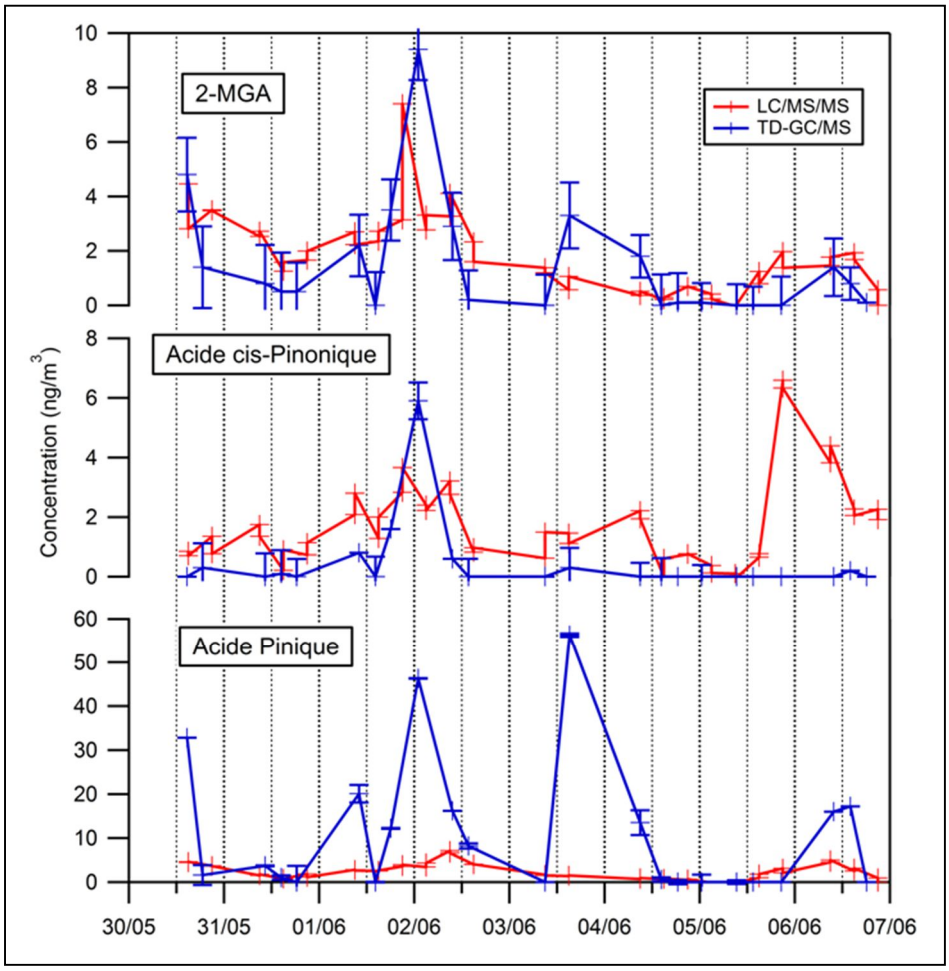


Figure 60 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour l'acide 2-méthylglycérique, l'acide cis-pinonique et l'acide pinique quantifiés par LC/MS/MS (données LSCE) et par TD-GC/MS lors de la campagne Canopée à l'O3HP, Mai-Juin 2012

Pour les composés en phase gazeuse, les deux méthodes, TD-GC/MS et PTR-MS, présentent trop peu de prélèvements communs pour assurer une inter-comparaison recevable. Seules les gammes de concentrations ont pu être comparées et sont représentées sur la Figure 61.

Dans le cas de la méthacroléine et de la méthyl vinyl cétone, les moyennes obtenues sont en très bon accord entre les mesures TD-GC/MS et PTR-MS. Sur la période considérée (du 29 au 31 Mai – 10 points de mesure au total), la médiane de la masse moléculaire m/z 71 (somme de la MACR et de la MVK) est de 1,0 µg/m^3 par PTR- MS et de 1,3 µg/m^3 par analyse TD-GC/MS. Les concentrations obtenues par TD-GC/MS sont néanmoins plus éparpillées notamment dans la partie haute de la gamme.

Dans le cas de la 2-butanone, uniquement six points de mesure sont en commun entre les deux types d'appareillages. Globalement, les gammes de concentrations rencontrées sont du même ordre de grandeur (entre 300 et 900 ng/m^3). Néanmoins, les mesures réalisées par TD-GC/MS ont tendance à être inférieure à celles mesurées par PTR-MS.

Dans le cas de l'acétone, les gammes de concentrations obtenues entre les deux techniques ne sont pas en accord. Les concentrations mesurées par PTR-MS sont inférieures à 10 µg/m^3 alors que dans le cas de l'analyse par TD-GC/MS, celles-ci atteignent jusqu'à près de 50 µg/m^3. Il est très fortement envisageable qu'une contamination des échantillons ait eu lieu lors de l'analyse des échantillons par TD-GC/MS (blancs transport et de laboratoire élevés). La quantification de l'acétone est considérée comme non validée dans le cas de la mesure par TD-GC/MS.

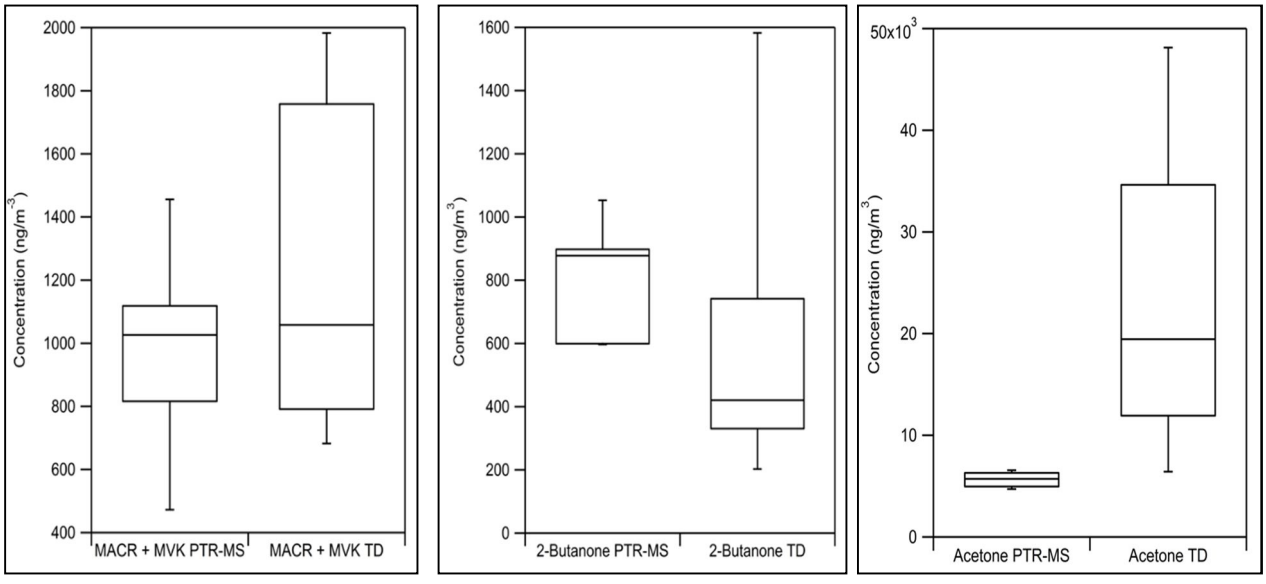


Figure 61 : Inter-comparaison des gammes de concentrations en phase gazeuse pour la méthacoléine (MACR) et la méthyl vinyl cétone (MVK) , la 2-butanone et l'acétone quantifiés par PTR-MS (données LSCE) et par TD-GC/MS lors de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012. Les points représentés correspondent aux 25ème, 50ème et 75ème percentiles.

I.4. Analyse descriptive de la campagne Canopée

Les évolutions temporelles des différents composés carbonylés qui ont pu être quantifiés dans le cadre de l'ANR Canopée sont représentées sur les Figure 62, Figure 64 et Figure 65.

Les deux principaux produits d'oxydation de l'isoprène (Figure 62), la méthacroléine (notée MACR) et la méthyl vinyl cétone (notée MVK) présentent, comme attendu, des profils similaires sur l'ensemble de la campagne. Ils sont caractérisés en particulier par un pic marqué dans l'après-midi du 1er juin. La 2-hexanone et la 2-butanone suivent également la même évolution temporelle. Sur l'ensemble de la campagne, le profil de l'hydroxyacétone est similaire à celui de la MACR et de la MVK excepté pour le 31 mai dans l'après-midi (cf. flèches sur la Figure 62) où un pic d'hydroxyacétone est enregistré. Ce composé est d'une part un produit d'oxydation de l'isoprène mais il peut également être formé par d'autres processus. Cette augmentation de concentration le 31 mai en fin d'après-midi est également observée pour le glyoxal, le méthylglyoxal et le benzaldéhyde.

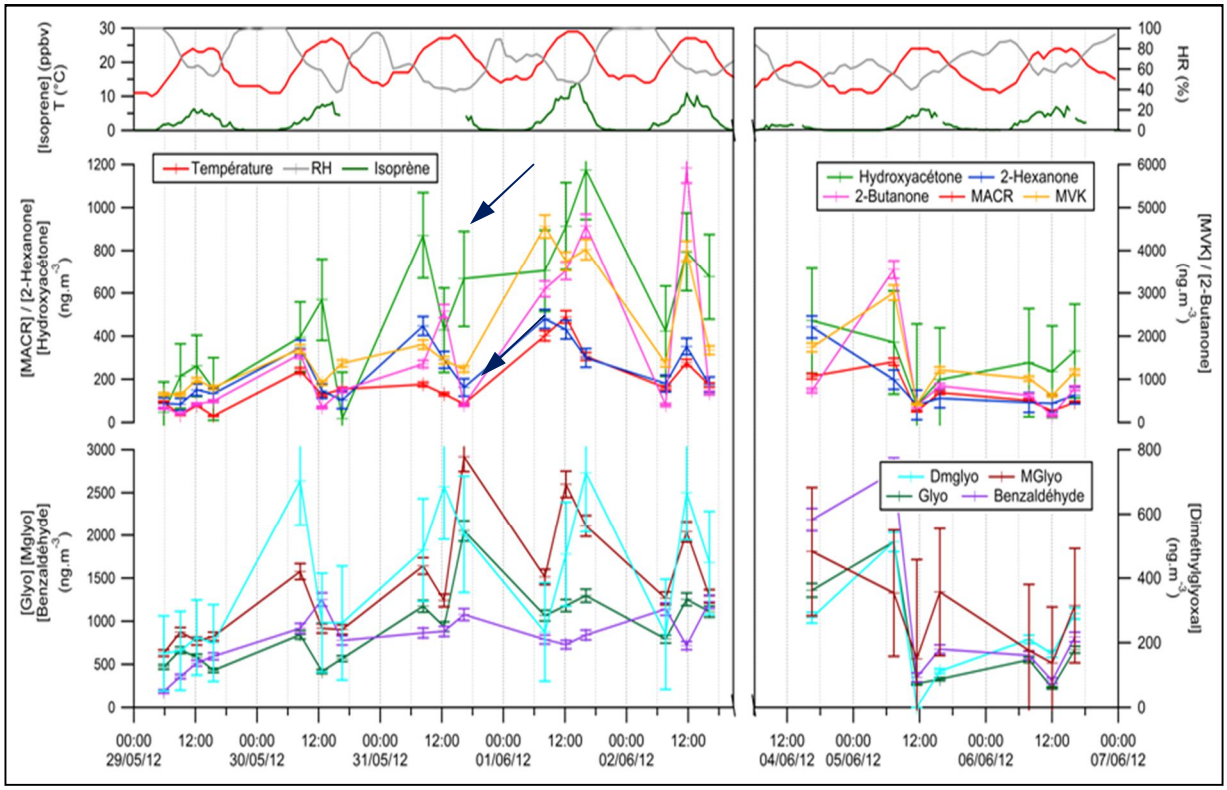


Figure 62 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 9 composés carbonylés en phase gazeuse à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012

Les flèches indiquent la journée du 31 mai 2012 pour laquelle un pic d'hydroxyacétone, de glyoxal et de méthylglyoxal sont anti-corrélés à ceux de la MACR et de la MVK

Une tentative d'explication a été menée pour expliquer ces pics observés le 31 mai et anti-corrélés à ceux de la MACR et de la MVK (voir les flèches sur la Figure 62). Le modèle Hysplit (disponible au lien

suivant, https://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php) permet de tracer l'origine des masses d'air arrivant à un point de mesure (Stein et al., 2015; Rolph, 2016).

La Figure 63 présente celles arrivant à la station, située à 650 m d'altitude, pour la période du 31 mai au 1er juin 2012. La rétro-trajectoire en rouge correspond aux pics de MACR et de MVK observés le 1er juin. Cette masse d'air a visiblement voyagé environ à 1 km au-dessus du plateau de Provence c'est-à-dire dans un environnement peu anthropisé.

La situation est très différente pour le 31 mai : contrairement à la trajectoire rouge, bien que la résolution du modèle soit limitée (à 100 km environ), il apparaît que la masse d'air représentée par la trajectoire turquoise arriverait de la vallée du Rhône. Cette masse d'air a voyagé à faible altitude ce qui confirme l'hypothèse d'une circulation en fond de vallée. Or la vallée du Rhône est fortement anthropisée : zones urbaines, axes de circulation, industries. Pour cette date du 31 mai, un niveau faible des produits d'oxydation des biogéniques (MACR et MVK) est observé au contraire, du glyoxal et du méthylglyoxal qui sont – entre autres – des produits d'oxydation des BTEX (anthropiques). A noter que les niveaux pour ces deux derniers composés ne sont pas faibles le 1er juin car ce sont aussi des produits issus de l'oxydation des composés biogéniques dont l'isoprène (Carlton et al., 2009). Ils sont également corrélés au benzaldéhyde qui est un composé primaire émis par la végétation (Kesselmeier et Staudt, 1999) mais également issu de l'oxydation du toluène (Yu et al., 1997). Cette variation dans le profil de l'hydroxyacétone par rapport à la MACR et la MVK pourrait suggérer une source supplémentaire autre que celle liée à l'oxydation de l'isoprène.

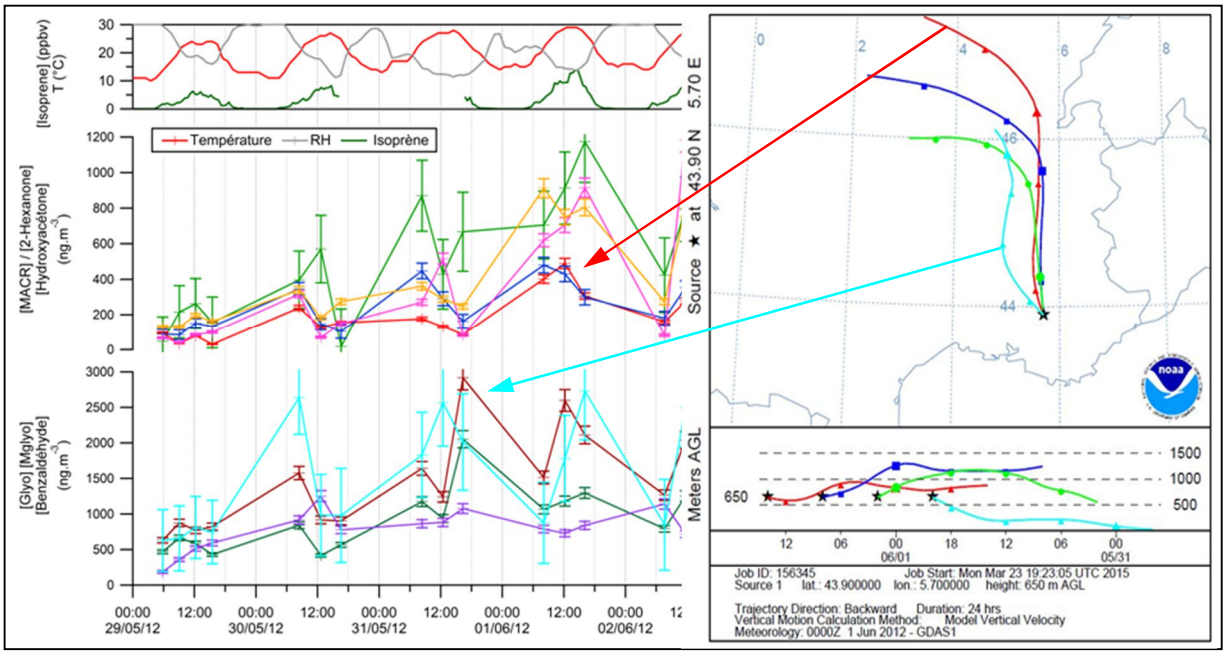
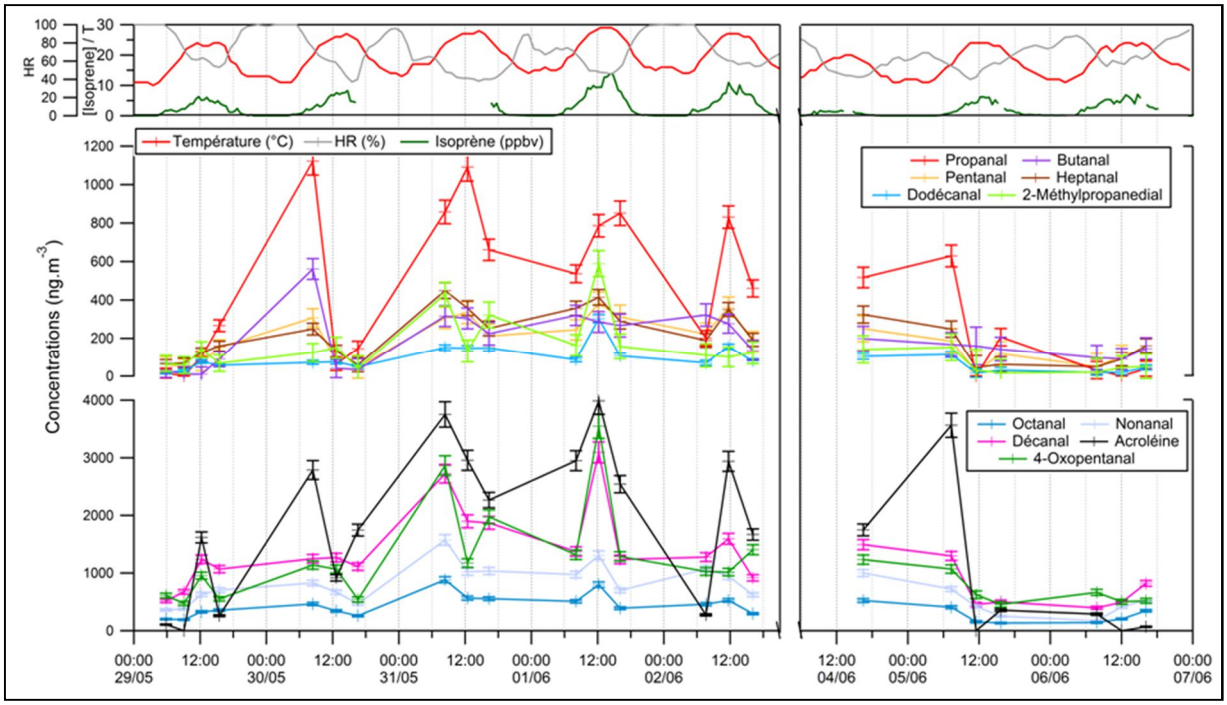


Figure 63 : Rétrotrajectoires, calculées par le modèle Hysplit, pour les journées du 31 mai et du 1er Juin 2012 à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée

La source biogénique au cours de la campagne Canopée reste néanmoins très intense. La Figure 64 présente les évolutions temporelles pour différents aldéhydes à savoir le propanal, le butanal, le pentanal, l'heptanal, l'octanal, le nonanal, le décanal, le dodécanal, l'acroléine et deux composés bi-fonctionnalisés le 2-méthylpropanedial et le 4-oxopentanal. L'ensemble de ces composés présente, pour tous les jours de la campagne, un pic de plus ou moins grande intensité aux alentours de 12 h (heure UTC). En outre, les concentrations présentent des variations diurnes typiques des composés biogéniques dont les émissions sont fortement liées à la température et à l'ensoleillement. Ces aldéhydes sont émis soit directement, soit indirectement par la végétation et sont également impliqués dans des processus microbiens liés à l'activité des plantes (Fruekilde et al., 1998; Kesselmeier et Staudt, 1999; Kotzias et al., 1997; Matsunaga, 2004, 2005).



. **Figure 64 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 11 composés carbonylés en phase gazeuse à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012**

Les évolutions temporelles des composés carbonylés en phase particulaire sont représentées sur la Figure 65.

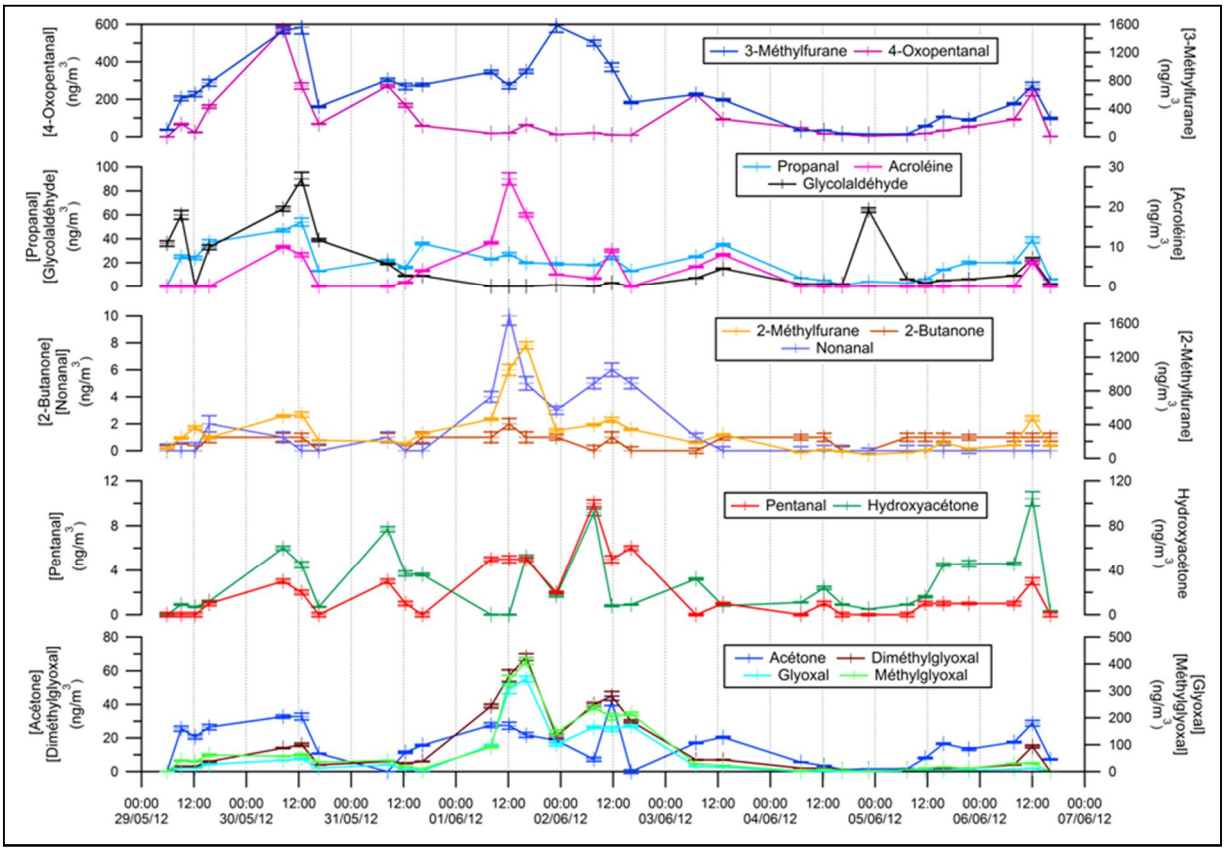


Figure 65 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 14 composés carbonylés en phase particulaire à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012

Certains composés présentent des similitudes entre leur variation en phase gazeuse et celle en phase particulaire. Pour les journées du 29 mai au 2 juin et pour le 6 juin 2012, des pics observés en phase gazeuse et en phase particulaire aux alentours de 12 h sont observés pour le propanal, l'acroléine, la 2-butanone, le pentanal, l'hydroxyacétone et le 4–oxopentanal. Des conversions gaz-particule peuvent être envisagées avec la mise en place de l'équilibre thermodynamique dans la durée du temps de prélèvement. En revanche, dans certains cas, les évolutions temporelles entre les deux phases ne corrèlent pas : par exemple, aucun pic en phase particulaire n'est observé pour le glyoxal le 31 mai contrairement à la phase gazeuse (Figure 64 et Figure 65). Cette différence dans l'évolution temporelle des composés suggère des processus de formation différents entre la phase gazeuse et particulaire et pose la question de l'équilibre entre les deux phases à tout instant, d'où l'importance de déterminer les coefficients de partage en atmosphère réelle (cf. discussion Chapitre 4).

Les évolutions temporelles des composés hydroxylés et des acides carboxyliques sont présentées pour la phase particulaire sur la Figure 66, la Figure 67, la Figure 68 et pour la phase gazeuse en annexe (Annexe T).

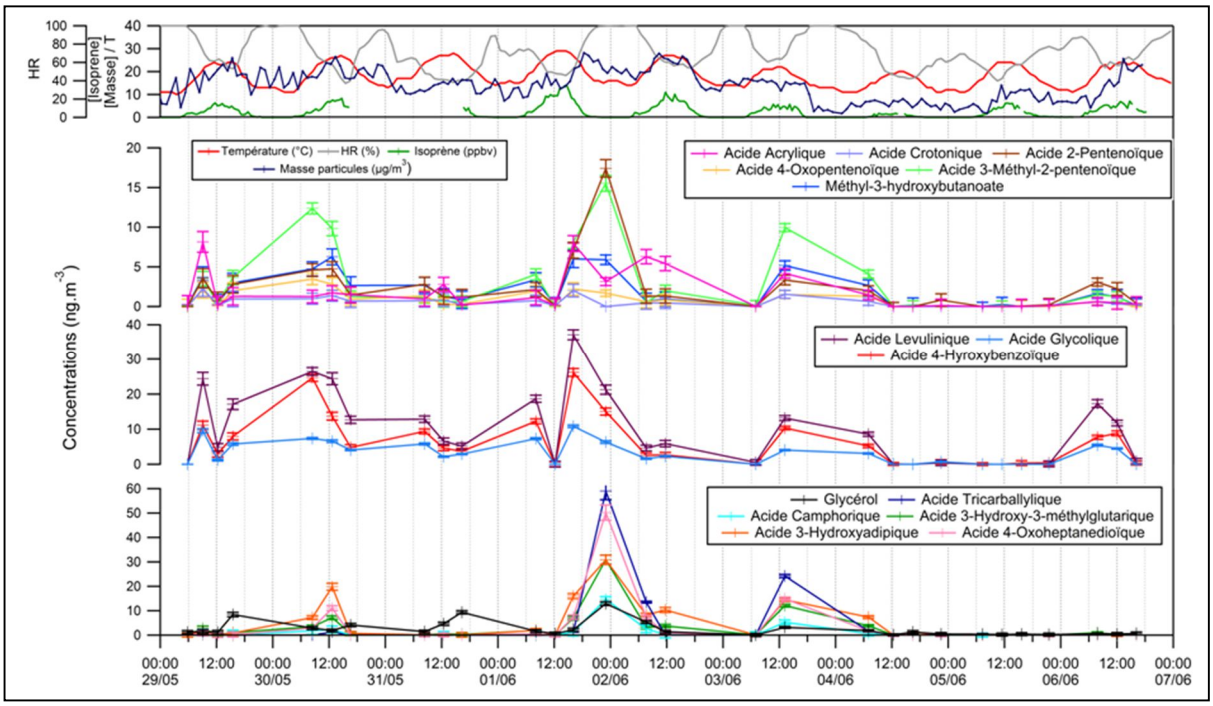


Figure 66 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 15 composés hydoxylés et acides carboxyliques en phase particulaire à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012

L'ensemble des composés hydroxylés et des acides carboxyliques présents en phase particulaire présente un pic caractéristique en date du 2 juin. Excepté pour les acides lévulinique, glycolique, 4-hydroxybenzoïque, acrylique et undécanoïque pour lesquels la concentration maximum est atteinte le 1er juin vers 18 h, le maximum de concentration pour les autres composés est mesuré le 2 juin un peu avant 00h00 (prélèvement réalisé entre 19 h et 3 h, heure UTC).

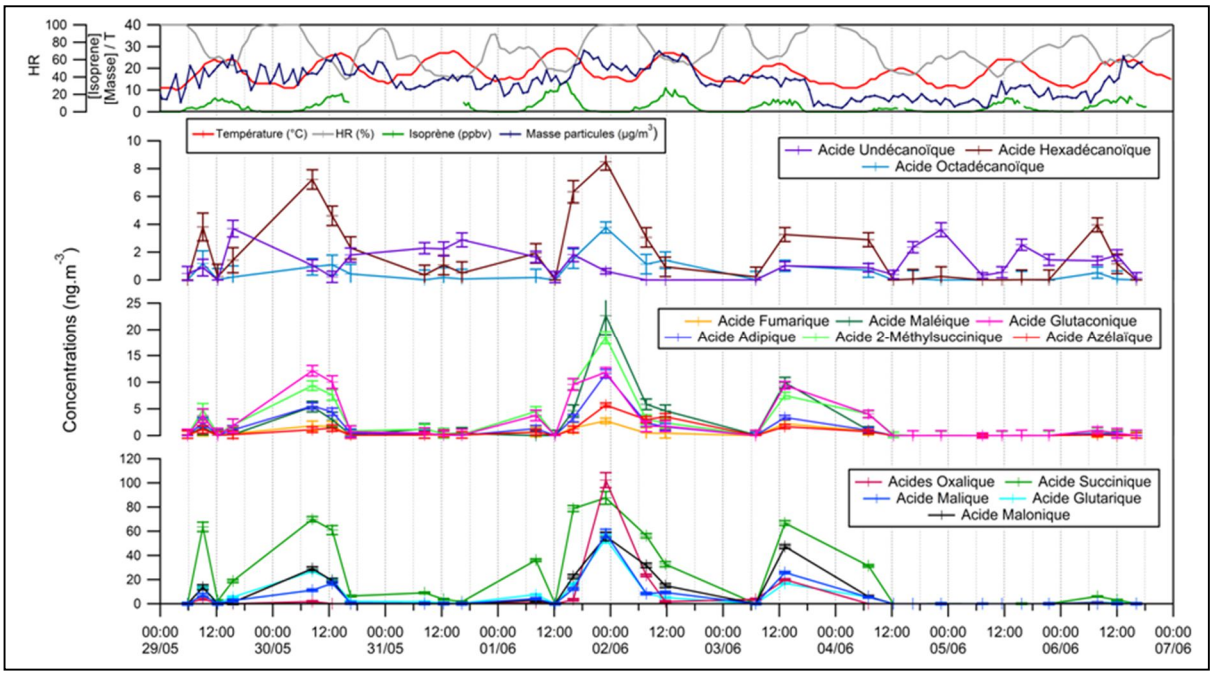


Figure 67 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 14 composés hydoxylés et acides carboxyliques en phase particulaire à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012

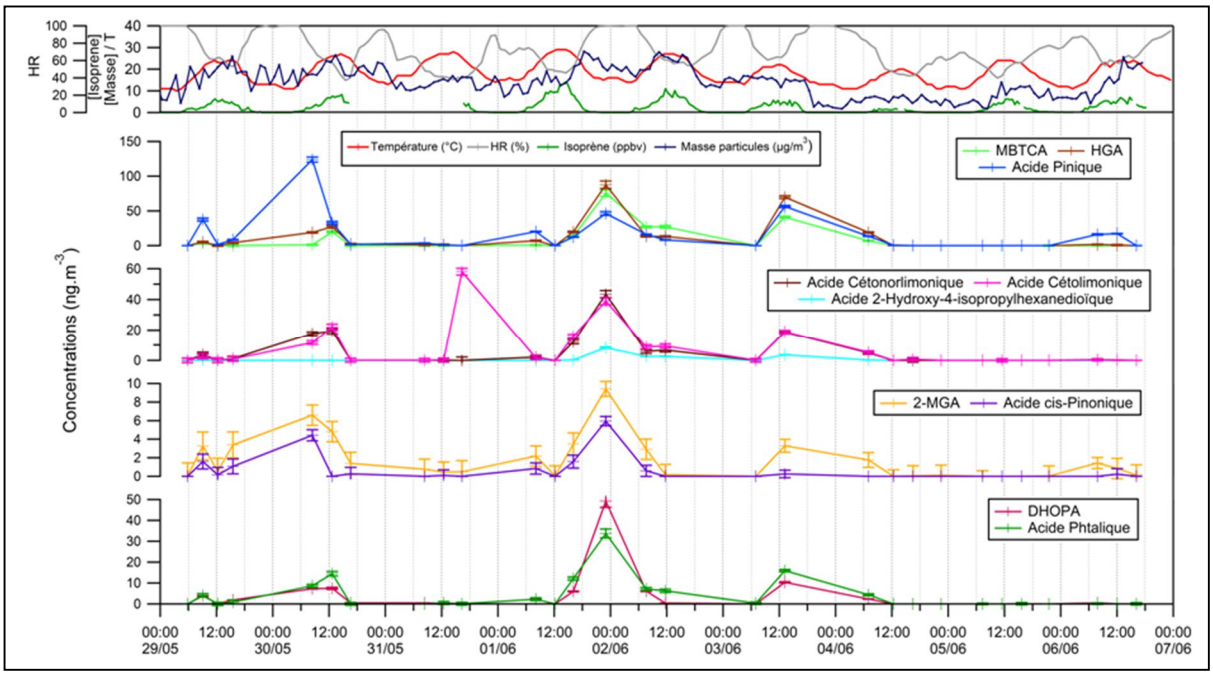


Figure 68 : Évolutions temporelles (dates UTC) pour 10 composés hydoxylés et acides carboxyliques en phase particulaire à l'O3HP, au cours de la campagne Canopée, Mai-Juin 2012

Les rétrotrajectoires des masses d'air calculées par le modèle Hysplit en date du 1er et 2 juin sont présentées sur la Figure 69. Leur étude met en évidence l'arrivée sur site le 1er juin vers 19 h d'une masse d'air ayant voyagé à faible altitude et donc potentiellement chargée en polluants. En raison de la photochimie, les polluants ont subi des processus de chimie radicalaire conduisant à la formation de composés secondaires oxygénés favorisant leur passage en phase particulaire. Une augmentation des concentrations des acides di-carboxyliques (Figure 67) et des traceurs de processus (Figure 68) tels que la MBTCA, la HGA ou la DHOPA confirment cette hypothèse. En outre, l'augmentation de concentration de la DHOPA et de l'acide phtalique met en évidence la multitude des sources impliquées à la fois biogéniques et anthropiques.

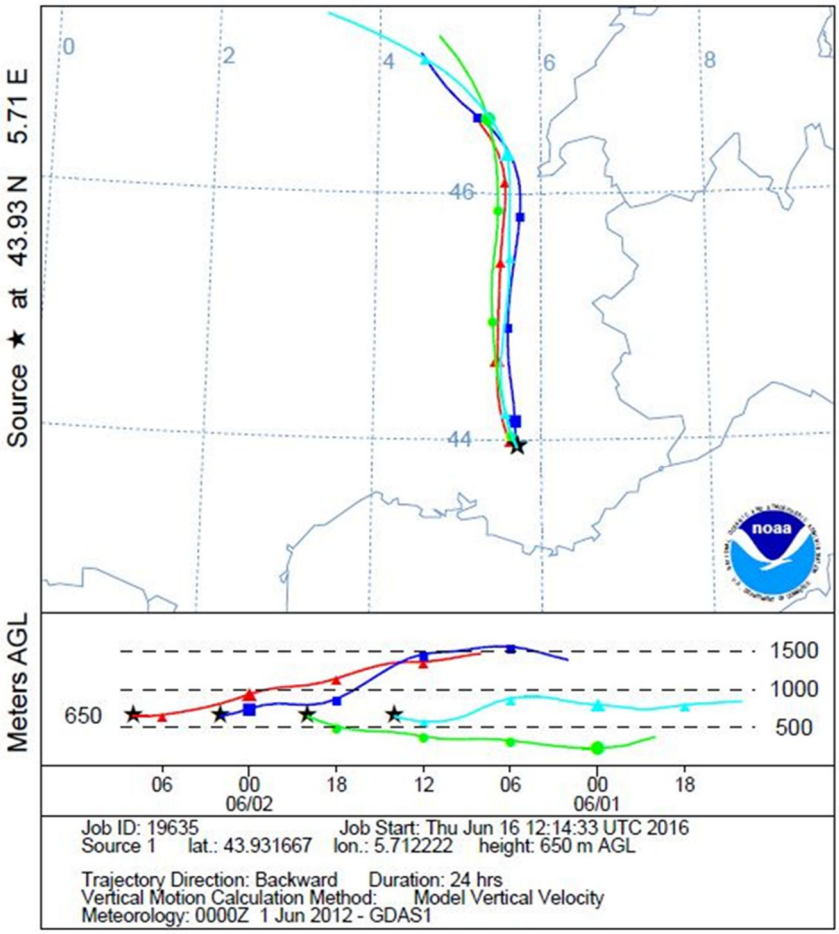


Figure 69 : Rétrotrajectoires arrivant sur le site de l'O3HP le 1er et le 2 juin 2012 entre 14 h et 8h.

Dans le cas des acides lévulinique, glycolique, 4-hydroxybenzoïque, acrylique et undécanoïque, le pic de concentration est observé plus tôt dans la journée du 1er. Ce décalage temporel pourrait s'expliquer par un état d'oxydation des molécules moins avancé (rapport O/C moins élevé que celui des acides di-carboxyliques ou des traceurs) ce qui suggère la présence d'une masse d'air plus « fraiche » au-dessus du site. La présence d'acide undécanoïque, composé primaire émis par la végétation (Kourtchev et al., 2008b) renforce cette hypothèse. En outre, ce même jour à 12 h, l'observation d'une augmentation de composés primaires carbonylés en phase gazeuse tels que la MACR, la MVK et les mono-aldéhydes ainsi qu'en phase particulaire pour le 2-méthylfurane et le nonanal met en évidence des émissions locales de composés biogéniques. Les faibles vitesses de vents enregistrées au cours de la journée du 1er juin conduisent à une stagnation des masses d'air au-dessus du site ce qui, associé à la forte photochimie de la zone, va permettre l'oxydation progressive de la matière particulaire et donc la formation d'AOS.

Les évolutions temporelles des composés observées pour la journée du 5 juin sont différentes de celles des autres jours de la campagne. Cette journée est caractérisée par une très légère augmentation des composés en phase gazeuse vers midi et une absence marquée de pic pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques. Les concentrations en ozone pour cette journée sont les plus faibles relevées au cours de la campagne (moyenne à 41 ppb avec un maximum à 47 ppb) mettant en évidence une diminution des processus secondaires pour cette journée.

I.5. Conclusion

Les résultats obtenus au cours de la campagne Canopée ont permis d'identifier et de quantifier un nombre important de composés oxygénés. Les gammes de concentrations obtenues sont en accord avec les données de la littérature. En outre, l'inter-comparaison avec les résultats du LSCE acquis avec des méthodes de mesure et de prélèvement différentes permet de renforcer la fiabilité des données obtenues par TD-GC/MS pour la caractérisation des composés oxygénés en phases gazeuse et particulaire.

Une analyse descriptive de la campagne Canopée permet de mettre en évidence la prédominance des sources biogéniques avec des émissions intenses de composés primaires. Des processus de formation des composés secondaires ont pu être observés avec la formation de produits d'oxydation de l'isoprène (MACR, MVK, hydroxyacétone, etc.). D'autres composés d'oxydation formés à partir de précurseurs tels que le pinène (acides cis-pinonique ou pinique) et le limonène (acides cétonorliminique et cétolimonique) ont également pu être quantifiés. En phase particulaire, de nombreux composés hydroxylés et acides carboxyliques ont été détectés. Un pic caractéristique notamment pour les traceurs de processus secondaires a été observé le 2 juin mettant en évidence un état d'oxydation avancée de la matière particulaire. Les processus de chimie secondaire sont favorisés par la forte photochimie de la zone associée aux importantes émissions locales de composés biogéniques et à l'arrivée de masses d'air chargées sur site. La présence en phase particulaire de traceurs tels que la DHOPA ou l'acide phtalique met en évidence l'impact des sources anthropiques à longue distance.

L'identification et la quantification des composés oxygénés dans les deux phases ont également permis de caractériser des situations très différentes en termes de processus chimiques (nucléation et condensation) au cours de la campagne de prélèvement.

II. L'aérosol organique en site récepteur – Le programme ChArMEx

II.1. Conditions générales de la campagne

II.1.a. Conditions météorologiques

Comme présenté dans le Chapitre 2, la campagne au Cap Corse, à la station des Éoliennes d'Ersa dans le cadre du programme ChArMEx, s'est déroulée du 12 Juillet au 6 Août 2013. Les conditions météorologiques enregistrées au cours de la campagne sont présentées dans le Tableau 18. La Figure 70 présente la rose des vents sur l'ensemble de la campagne et les roses des vents correspondant aux situations diurne et nocturne.

Tableau 18 : Conditions météorologiques et paramètres environnementaux enregistrés à la station des éoliennes à Ersa, au cours de la campagne ChArMEx

Paramètres environnementaux	Moyenne	Médiane	Maximum	Minimum
Température (°C)	23	23	32	19
Humidité Relative (%)	70	73	100	27
Vitesse de Vent (m/s)	3,6	3,1	13,2	-
Ozone (ppb)	65	65	111	42
NO_x (NO_2 + NO) (ppt)	565 (474 +92)	445	4 929	56

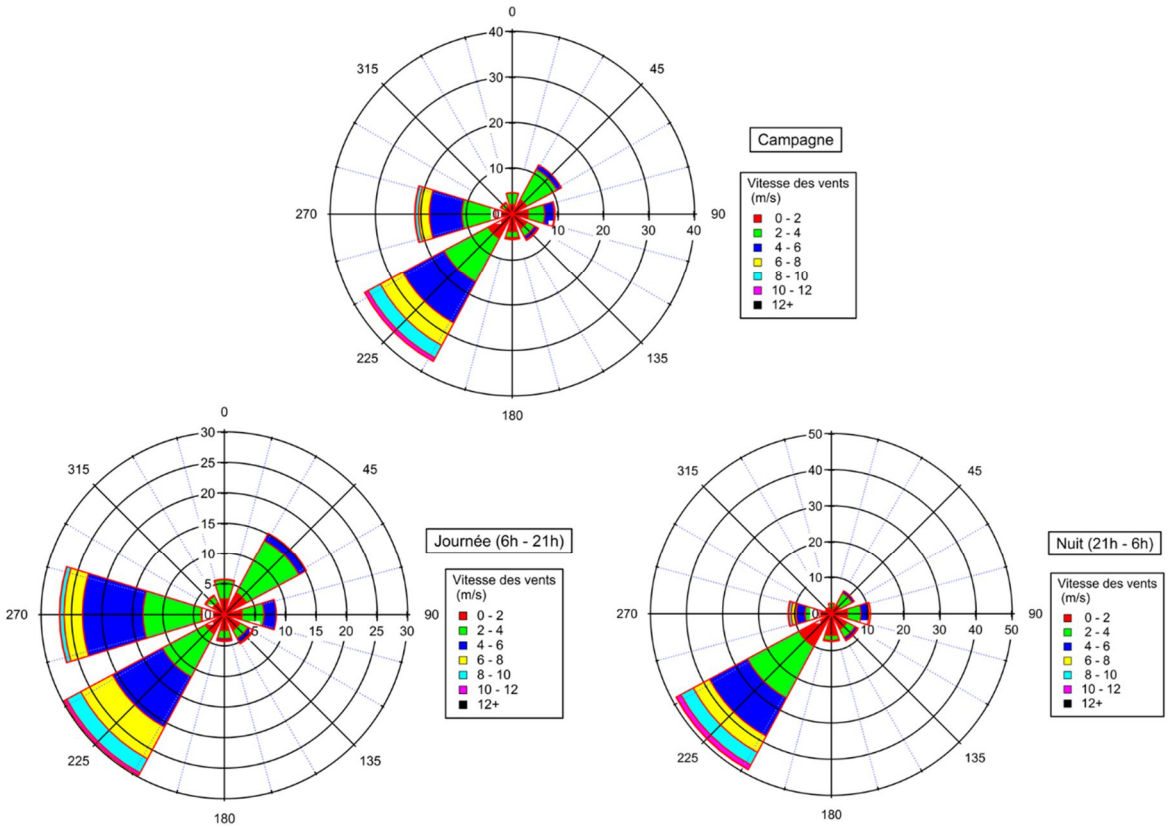


Figure 70 : Roses des vents de la campagne CharMEx du 12 Juillet au 5 Août 2013

Les couleurs représentent les vitesses de vents, la direction des vents est en degrées (0 correspond au Nord, 180 au sud, 90 à l'est et 270 à l'ouest) ; l'axe radial correspond à l'occurrence des vents (en %)

L'évolution temporelle de la température, comme pour la campagne Canopée, présente une alternance régulière de maxima la journée et de minima la nuit. Celle de l'humidité relative présente une variabilité moins marquée. De manière générale, les maxima de température correspondent aux minima de l'humidité relative et inversement (Annexe U).

Les vitesses de vent enregistrées sont élevées avec un maximum atteint le 30 juillet 2013 à 13,2 m/s (soit 47 km/h). Au cours de la campagne, près de 40 % des vents proviennent du secteur sud-ouest et un peu plus de 20 % du secteur ouest. Les vents sud-ouest sont prédominants la journée et majoritaires la nuit avec les vitesses maximales mesurées. Au cours de la journée, des vents provenant des secteurs ouest et nord-est sont également enregistrés. Contrairement à la campagne Canopée, le balancement des vents jour/nuit n'est pas notable au cours de la campagne ChArMEx.

Les concentrations en ozone (données LaMP/LA/Mines Douai, pas de temps horaire) obtenues sont plutôt élevées (moyenne à 65 ppb) mais typiques de celles mesurées dans cette région, à cette époque de l'année (Di Biagio et al., 2015; Gerasopoulos et al., 2005a, 2005b; Kouvarakis et al., 2000, 2002; Lelieveld, 2002; Poupkou et al., 2008). Les concentrations en NO_x (données OPGC/LaMP, moyenne horaire sur un pas de temps de 5 minutes), quant à elles, sont faibles (Nicolas, 2013). Quelques pics (augmentation entre 1 et 1,5 ppbv) observés dans la journée sont surtout liés à une augmentation de la concentration en NO, synonyme d'une pollution très locale (type trafic) en particulier lorsque la station est sous influence des vents en provenance du secteur sud (cas du 27 juillet).

II.1.b. Particules et Fraction Organique

Les statistiques sur l'ensemble de la campagne des PM_{10} (mesure TEOM), des PM_1 (mesure TEOM-FDMS) et de la fraction organique dans les PM_1 (mesure ACSM) sont répertoriées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Concentrations massiques (µg/m³) au cours de la campagne ChArMEx pour les PM_{10}, les PM_1 et la fraction organique dans les PM_1

Concentration Massique (µg/m³)	Moyenne (± écart-type)	Médiane	Maximum	Minimum
PM_{10}	12 (± 4,8)	12	31	2
PM_1	8,3 (± 4,4)	8,4	22	0,2
Fraction organique (PM_1)	3,7 (± 1,7)	3,5	8,1	0,4

La concentration massique moyenne mesurée au cours de la campagne ChArMEx pour les PM_{10} est inférieure à la valeur limite journalière (50 µg/m³). En outre, ce niveau de concentration est du même ordre de grandeur que ceux mesurés pour d'autres sites de fond dans le bassin ouest de la Méditerranée : 15,5 µg/m³ à Montseny, 11,5 µg/m³ à Montsec près de Barcelone (2010 - 2013), 14,6 µg/m³ à Monte Martano en Italie (Février à Décembre 2009) ou encore 13 µg/m³ entre mai 2010 et

mai 2013, à Venaco près de Corte en Corse, d'après les mesures de la station rurale de Qualitair Corse (Moroni et al., 2015; Nicolas, 2013; Querol et al., 2009a, 2009b; Ripoll et al., 2015).

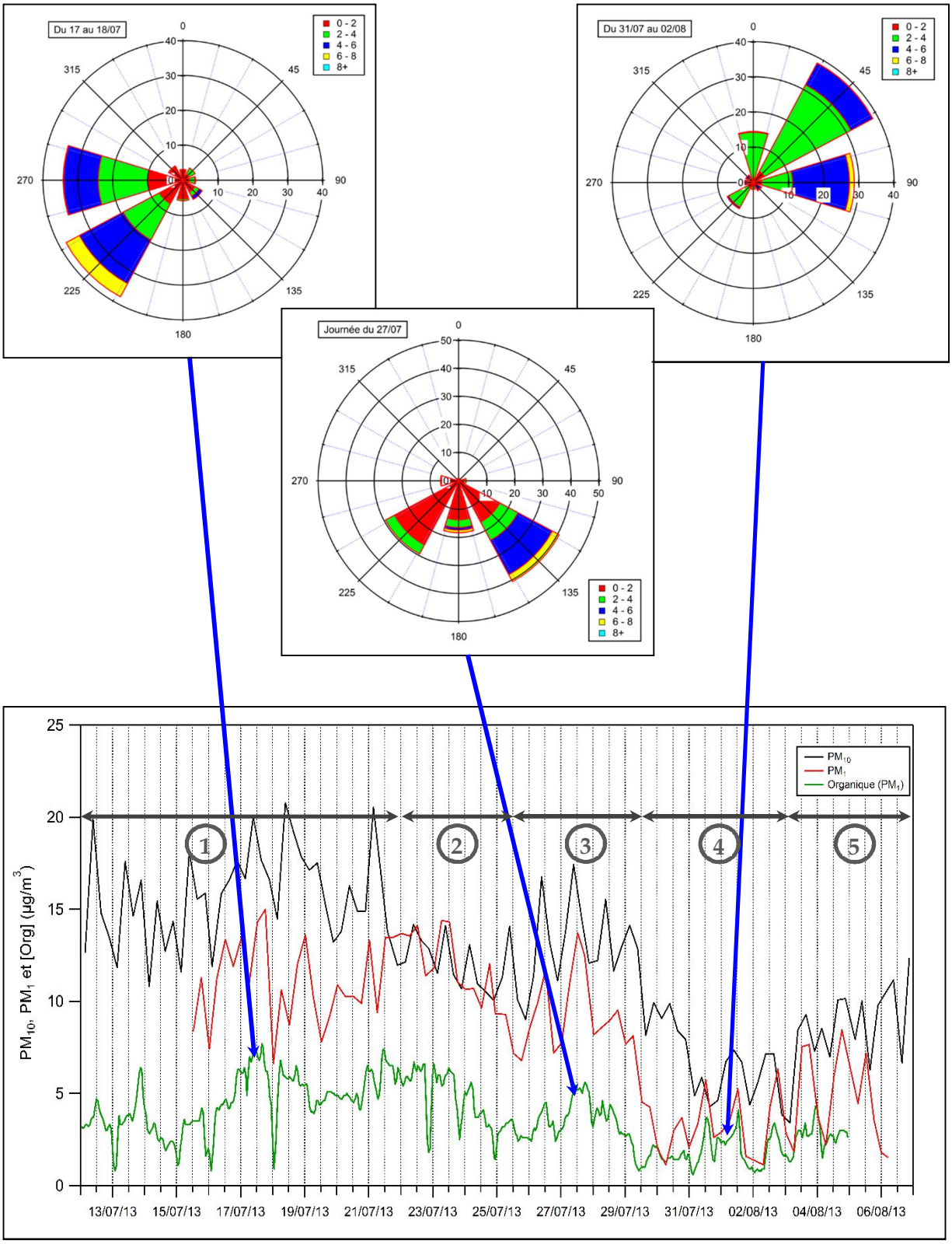


Figure 71 : Evolutions temporelles (UTC) de la concentration massique des PM_{10} (mesure TEOM - données LSCE), des PM_1 (mesure TEOM-FDMS - données LSCE) et de la fraction organique dans les PM_1 (mesure ACSM - données LSCE) et les roses de vents pour les journées du 17 et 18 Juillet 2013, du 27 Juillet 2013 et du 31 Juillet au 2 Août 2013, à la station des éoliennes, à Ersa (Cap Corse)

Les chiffres correspondent aux périodes de la campagne décrites dans le texte ci-après.

La concentration massique des PM_1 a été évaluée à 8,3 µg/m³ en moyenne au cours de l'Été 2013. La fraction PM_1 constitue une part importante des PM_{10} au Cap Corse puisqu'elle représente en moyenne 69 % de la fraction PM_{10}. La moyenne PM_1 mesurée est du même ordre de grandeur que celles mesurées pour d'autres sites de fond : 8,2 µg/m³ à Montseny et 7,1 µg/m³ à Montsec (2010 – 2013) (Minguillón et al., 2015; Ripoll et al., 2015).

Les évolutions temporelles (heures UTC) des concentrations massiques (µg/m³) des PM_{10}, des PM_1 et de la fraction organique dans les PM_1 sont représentées sur la Figure 71. Les fractions PM_{10} et PM_1 présentent une certaine variabilité et suivent les mêmes tendances générales.

- Période 1 : Du 12 au 21 juillet, la campagne est caractérisée par les niveaux les plus élevés en particules (en moyenne 15,7 µg/m³ pour les PM_{10} et 11,0 µg/m³ pour les PM_1). D'après l'étude des rétrotrajectoires réalisée par Mines Douai, cette période de la campagne est caractérisée par 80 % de masses d'air stationnaires avec de faibles vitesses de vent.

- Période 2 : Du 22 au 25 juillet, une diminution des niveaux pour les PM_{10} (moyenne de 12 µg/m³) est enregistrée. Les PM_1 constituent alors l'intégralité de la fraction PM_{10}. Cette période est caractérisée par une augmentation de la vitesse des vents.

- Période 3 : La période du 26 au 29 juillet, caractérisée par une augmentation des concentrations en PM_{10} (moyenne de 13 µg/m³), est celle qui enregistre les plus fortes températures sur l'ensemble de la campagne (le maximum de température est atteint sur cette période).

- Période 4 : Du 29 juillet au 3 août, les niveaux de PM_1 chutent fortement (la moyenne passe de 9,3 à 2,6 µg/m³). Des vitesses de vent plus élevées et une augmentation de l'humidité relative sont enregistrées.

- Période 5 : A la fin de la campagne, une diminution globale des niveaux de PM_{10} est enregistrée ; l'étude des rétrotrajectoires montre que les masses d'air sont originaires du nord-est en provenance d'Italie du 31 juillet au 3 août. Après le 3 août, le régime des masses d'air est à nouveau local et/ou marin en provenance de l'ouest, ces jours étant marqués par une augmentation importante de l'humidité relative.

Les variations de la fraction organique évoluent de la même manière que celles des PM_1 avec des concentrations plus élevées en début de campagne et plus faibles en fin. Sur l'ensemble de la campagne de mesure, cette fraction organique représente en moyenne 44 % de la fraction PM_1.

Au cours de la campagne, des secteurs de vents très différents ont pu être observés notamment les journées des 17-18 juillet caractérisées par des vents d'ouest et sud-ouest, la journée du 27 juillet avec des vents sud-ouest à sud-est et la période du 31 juillet au 2 août pour laquelle les vents provenaient de l'est et du nord-est. L'étude des rétrotrajectoires par Hysplit (données Mines Douai) permet de remonter à l'origine des masses d'air présentes sur le site, qui sont en accord avec les données locales des vents. Ainsi, les vents d'est et nord-est correspondent à des masses d'air en provenance de la vallée du Po (Italie) qui est une région fortement anthropisée. A l'inverse, les vents d'ouest et de sud correspondent à des masses d'air qui ont voyagé plusieurs jours au-dessus de la mer et de la Corse. Pour ces trois périodes, la fraction organique contribue significativement aux PM_1 (entre 40 et 55 %). Afin de tenter de différencier chimiquement ces différentes périodes, une analyse par TD-GC/MS pour la caractérisation de la phase gazeuse et particulaire est réalisée.

II.2. Analyse par TD-GC/MS – Présentation des jeux de données

II.2.a. Identification des composés

La détection et l'identification des composés fonctionnalisés ont été réalisées d'après les méthodes décrites dans le Chapitre 2. Le Tableau 20 présente une vue d'ensemble des composés, classés par temps de rétention, pour lesquels une identification potentielle ou certaine (disponibilité du standard, noté « étalon » ou « standard » dans le tableau) est proposée. Il est à noter que plusieurs composés dans les échantillons ont des teneurs similaires à celles des blancs (notés « blanc » dans le tableau). La présence ou l'absence dans les échantillons de ces composés spécifiques ne peut donc être affirmée. Pour ces composés, aucune quantification ne sera donnée.

Les chromatogrammes obtenus pour les échantillons gazeux et particulaires dérivatisés à la PFBHA et à la MTBSTFA dans le cadre du programme ChArMEx sont présentés en annexe de ce manuscrit (Annexe V).

Tableau 20 : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx.

MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

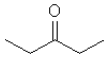
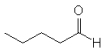
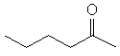
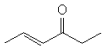
Identification							Quantification					
									Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification	Substitut	Étalon externe	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
Composés dérivatisés à la PFBHA												
EI : 117, 161, 181, 236	253	1	58	Propanal		Standard Rossignol (2012) Müller et al. (2006)	Butanal-d8	Pentanal	181	200 ± 69	181	10 ± 1
EI : 117, 181, 195, 197, 198, 251	251	1	56	Acroléine (= 1-Propénal)		Standard Rossignol (2012) Jaoui et al. (2014)	3-Méthylbutanal-d2	Méthacroléine	181	734 ± 125	MMD	6 ± 1
EI : 43, 181, 239, 250, 267	267	1	72	Méthylpropanal		SM/TR Rossignol (2012)	3-Méthylbutanal-d2	2-Éthylbutanal	ND	ND	43	1 ± 0,4
EI : 43, 57, 181, 195, 250	267	1	72	2-Butanone (= Méthyl Éthyl Cétone)		Étalon Müller et al. (2006)	2-Hexanone-d5	2-Hexanone-d5	MMD – 181	230 ± 18	MMD	blanc
EI : 41, 69, 181, 265	265	1	75	Méthacroléine		Étalon Healy et al. (2008)	3-Méthylbutanal-d2	Méthacroléine	MMD	230 ± 16	MMD	2 ± 1
EI : 42, 56, 69, 99, 117, 181, 195, 264, 265	265	1	75	Méthyl Vinyl Cétone (= 3-Buten-2-one)		Étalon Healy et al. (2008)	2-Hexanone-d5	3-Buten-2-one	181	539 ± 30	MMD	3 ± 0,5
EI : 41, 56, 131, 181, 195, 235, 264	267	1	72	Butanal		Standard Deutéré Müller et al. (2006)	Butanal-d8	Pentanal	181	88 ± 75	181	blanc
EI : 58, 100, 181, 221, 253, 281 **CI** : 282, 310, 322	281	1	86	3-Méthyl-2-butanone		SM/TR/Nist Rossignol (2012)	2-Hexanone-d5	2-Hexanone-d5	ND	ND	MMD	1 ± 1
EI : 46, 93, 117, 181, 195, 218, 281	281	1	86	3-Pentanone		SM/TR Rossignol (2012)	2-Hexanone-d5	2-Butanone	181	< LQ	ND	ND
EI : 43, 71, 167, 181, 195, 252, 264, 281 **CI** : 282, 310, 322	281	1	86	2-Méthylbutanal		SM/TR	Butanal-d8	Pentanal	ND	ND	181	1 ± 1
EI : 41, 55, 69, 161, 181, 222, 239	281	1	86	Pentanal		Étalon Müller et al. (2006)	Butanal-d8	Pentanal	181	303 ± 129	MMD - 42	2 ± 0,4
EI : 72, 94, 117, 181, 197, 236, 253, 277	295	1	100	2-Hexanone		Standard Deutéré Berndt et al. (2003)	2-Hexanone-d5	2-Hexanone	MMD - 42	85 ± 4	72	blanc
EI : 43, 181, 278, 293 **CI** : 294, 322, 334	293	1	98	4-Hexen-3-one		SM/TR/Nist	/	/	ND	ND	181	blanc

Tableau 20 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx.

MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

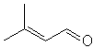
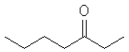
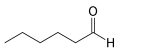
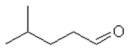
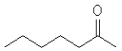
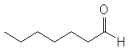
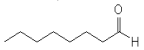
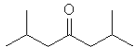
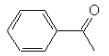
Identification							Quantification					
									Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification	Substitut	Étalon externe	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 43, 181, 278, 293 **CI** : 294, 322, 334	293	1	98	5-Hexen-3-one		SM/TR/Nist	/	/	ND	ND	181	blanc
EI : 43, 98, 117, 131, 161, 181, 264, 279	279	1	84	3-Méthyl-2-buténal		Étalon	3-Méthylbutanal-d2	3-Méthyl-2-buténal	MMD - 15	< LQ	181	<LQ
EI : 41, 55, 72, 86, 181, 230, 267, 309	309	1	114	3-Heptanone (= Di-éthyl Cétone)		SM/TR/Nist Rossignol (2012)	/	/	ND	ND	MMD	<LQ
EI : 41, 66, 82, 114, 161, 181, 239	295	1	100	Hexanal		SM/TR/Nist Rossignol (2012)	Butanal-d8	Pentanal	181	311 ± 247	181	3 ± 0,5
EI : 41, 99, 161, 181, 222, 239, 252, 295	295	1	100	4-Méthylpentanal		SM/TR/Nist	2-Hexanone-d5	2-Éthylbutanal	ND	ND	43	20 ± 1
EI : 128, 181, 253, 309 **CI** : 310, 338, 350	309	1	114	2-Heptanone		SM/TR/Nist Rossignol (2012)	2-Hexanone-d5	4-Heptanone	ND	ND	MMD	< LQ
EI : 62, 110, 181, 248, 291	291	1	96	2-Furaldéhyde		Nist/SM/TR	Benzaldéhyde-d6	Pentanal	MMD	blanc	ND	ND
EI : 41, 67, 82, 112, 161, 181, 263, 276, 293	293	1	98	Cyclohexanone		Nist/SM/TR Rossignol (2012) Hamilton et al. (2004)	Acétophénone-d8	2-Butanone	181	744 ± 109	181	blanc
EI : 41, 55, 69, 99, 128, 161, 181, 222, 239	309	1	114	Heptanal		Étalon Müller et al. (2006)	Butanal-d8	Pentanal	181	421 ± 122	181	2 ± 0,5
EI : 51, 65, 77, 103, 106, 167, 181, 258, 315	315	1	120	m-Tolualdéhyde		SM/TR/Nist	Acétophénone-d8	3-Méthyl-2-buténal	MMD	407 ± 47	ND	ND
EI : 41, 55, 69, 82, 99, 124, 142, 169, 181, 222, 239	323	1	128	Octanal		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Müller et al. (2006)	Butanal-d8	Pentanal	ND	ND	181	blanc
EI : 41, 55, 72, 117, 236, 253, 280, 322 **CI** : 338, 366, 378	337	1	142	2,6-Diméthyl-4-heptanone		SM/TR	2-Hexanone-d5	4-Heptanone	ND	ND	181	1 ± 1
EI : 39, 51, 65, 77, 89, 181, 271, 301	301	1	106	Benzaldéhyde		Standard Müller et al. (2006)	Benzaldéhyde-d6	Pentanal	181	586 ± 144	181	blanc
EI : 41, 50, 77, 106, 181, 258, 315	315	1	120	Acétophénone		Standard Deutéré Hamilton et al. (2004)	Acétophénone-d8	2-Butanone	ND	ND	181	blanc

Tableau 20 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

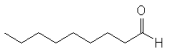
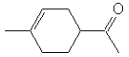
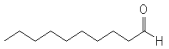
Identification							Quantification					
									Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification	Substitut	Étalon externe	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 41, 55, 69, 81, 99, 117, 156, 161, 181, 222, 239	337	1	142	Nonanal		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Matsunaga et al. (2003)	Butanal-d8	Pentanal	ND	ND	181	blanc
EI : 181, 221, 253, 276, 290	333	1	138	Nopinone		Étalon Cahill et al, (2006)	2-Hexanone-d5	Nopinone	MMD - 43	673 ± 44	MMD - 43	3 ± 0,3
EI : 41, 79, 95, 110, 152, 181, 290 **CI** : 334, 362, 374	333	1	138	Cétolimonène		SM/TR Rossignol (2012)	Acétophénone-d8	2-Butanone	181	<LQ	ND	ND
EI : 41, 55, 69, 83, 99, 117, 161, 181, 222, 239	351	1	156	Décanal		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Matsunaga et al. (2003)	Butanal-d8	Pentanal	181	2809 ± 192	181	1 ± 0,5
EI : 99, 117, 161, 181, 195, 239, 448	448	2	58	Glyoxal		Étalon Matsunaga et al. (2004)	2,3-Butanedione-d6	Glyoxal	MMD	3017 ± 184	MMD - 197	1 ± 0,2
EI : 41, 55, 161, 181, 195, 222, 239, 265, 462	462	2	72	Méthylglyoxal		Étalon Matsunaga et al. (2004)	2,3-Butanedione-d6	Méthylglyoxal	MMD - 197	700 ± 69	MMD - 197	13 ± 1
EI : 42, 99, 161, 181, 195, 279, 446, 476	476	2	86	Diméthylglyoxal		Étalon Rossignol (2012) Jaoui et al, (2012)	2,3-Butanedione-d6	Diméthylglyoxal	MMD - 197	286 ± 63	181	9 ± 1
EI : 42, 82, 161, 181, 195, 208, 252, 279, 293, 309, 490	490	2	100	4-Oxopentanal		Étalon Matsunaga et al. (2004)	2,3-Butanedione-d6	4-Oxopentanal	MMD - 181	3903 ± 182	ND	ND
Composés dérivatisés à la MTBSTFA												
EI : 45, 55, 73, 75, 85, 99, 129, 171	186	1	72	Acide 2-Propenoïque (= Acide acrylique)		SM/TR/Nist	Acide Pentanoïque-d9	Acide Méthacrylique	MMD - 57	211 ± 106	ND	ND
EI : 75, 115, 131, 149, 173	188	1	74	Acide Glyoxilique		Standard Cahill et al, (2006)	Acide Pentanoïque-d9	Acide Méthacrylique	MMD - 57	1042 ± 225	ND	ND
EI : 45, 75, 115, 131, 149, 173	188	1	74	Acide Propanoïque		SM/TR/Nist Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	862 ± 106	ND	ND
EI : 41, 69, 99, 143, 185	200	1	86	Acide Méthacrylique		Étalon	Acide Pentanoïque-d9 (phase gazeuse uniquement)	Acide Méthacrylique	MMD - 57	128 ± 111	MMD - 57	0,4 ± 1

Tableau 20 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

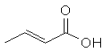
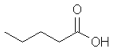
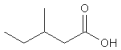
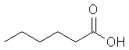
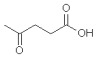
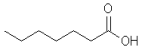
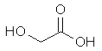
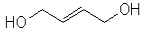
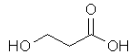
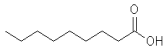
Identification							Quantification					
									Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification	Substitut	Étalon externe	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 43, 73, 75, 103, 115, 145	202	1	88	Acide Pyruvique		Étalon Kawamura et Yasui (2005)	Acide Pentanoïque-d9 (phase gazeuse uniquement)	Acide Pyruvique	MMD - 57	7311 ± 477	MMD - 57	0,3 ± 1
EI : 41, 75, 99, 143, 185	200	1	86	Acide Crotonique		Étalon	Acide Pentanoïque-d9 (phase gazeuse uniquement)	Acide Crotonique	MMD - 57	<LQ	MMD - 57	2 ± 0,5
EI : 41, 58, 75, 115, 129, 159, 201	216	1	102	Acide Pentanoïque		Étalon	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	483 ± 70	MMD - 57	blanc
EI : 47, 58, 75, 115, 129, 173	230	1	116	Acide 3-Éthylbutyrique		SM/TR	Acide Pentanoïque-d9	Acide 2-Éthylbutyrique	MMD - 57	118 ± 55	ND	ND
EI : 41, 75, 131, 173, 215	230	1	116	Acide Hexanoïque		M/TR/Nist Rossignol (2012)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	722 ± 73	MMD - 57	blanc
EI : 43, 75, 99, 129, 145, 155, 173, 181, 215	230	1	116	Acide Lévulinique		Étalon Jaoui et al. (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Lévulinique	MMD - 85	606 ± 91	MMD - 57	10 ± 1
EI : 41, 75, ,95, 116, 131, 187, 229	244	1	130	Acide Heptanoïque		Étalon Rossignol (2012)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	131	399 ± 48	MMD- 57	blanc
EI : 41, 57, 73, 85, 103, 133, 147, 189, 219, 247	304	2	76	Acide Glycolique		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glycolique	147	201 ± 67	115	19 ± 2
EI : 41, 57, 73, 115, 133, 147, 189, 217, 247, 275, 317	332	2	104	3,3-dihydroxy-2-butanone		SM/TR	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glycolique	ND	ND	MMD - 57	<LQ
EI : 41, 57, 73, 117, 131, 147, 189, 201, 231, , 301	316	2	88	2-Butene-1,4-diol		Standard	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	ND	ND	147	<LQ
EI : 41, 57, 73, 115, 147, 189, 261, 303	318	2	90	Acide Oxalique		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	MMD - 57	<LQ	115	277 ± 17
EI : 43, 57, 73, 99, 117, 133, 147, 173, 189, 247, 275, 317	332	2	104	Acide 2-Hydroxy-2-méthylpropanoïque		Nist/SM/TR Rossignol (2012)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glycolique	147	41 ± 100	MMD - 57	blanc
EI : 41, 57, 73, 75, 115, 133, 147, 189, 218, 303, 318	318	2	90	Acide 3-Hydroxypropanoïque		Nist/SM/TR Rossignol (2012)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glycolique	MMD - 57	39 ± 62	MMD - 57	<LQ
EI : 41, 75, 117, 129, 131, 171, 215, 257	272	1	158	Acide Nonanoïque		SM/TR/Nist Rossignol (2012)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	131	blanc	MMD - 57	blanc

Tableau 20 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

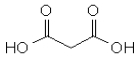
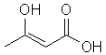
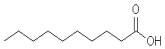
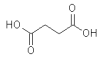
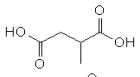
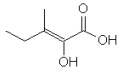
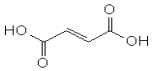
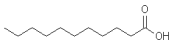
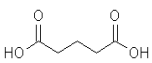
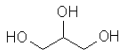
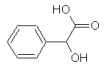
Identification							Quantification					
									Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification	Substitut	Étalon externe	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 41, 57, 73, 115, 133, 147, 189, 275, 317	332	2	104	Acide Malonique (= Acide Propanedioïque)		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	ND	ND	73	3 ± 1
EI : 45, 57, 73, 133, 147, 157, 185, 259, 301	316	2	88	Acide 2-Hydroxy-2-propenoïque		SM/TR	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glycolique	ND	ND	MMD - 57	<LQ
EI : 41, 57, 73, 133, 147, 199, 273, 315	330	2	102	Acide 3-Hydroxy-2-butenoïque		Nist/SM/TR	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glycolique	ND	ND	MMD - 57	<LQ
EI : 41, 75, 129, 131, 229, 271	286	1	172	Acide Décanoïque		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	blanc	MMD - 57	blanc
EI : 41, 57, 73, 117, 133, 147, 189, 287, 329	344	2	116	Acide Maléique		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	ND	ND	MMD - 15	2 ± 1
EI : 41, 57, 73, 115, 129, 147, 189, 243, 289, 331	346	2	118	Acide Succinique (= Acide Butanedioïque)		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	MMD - 57	blanc	MMD - 131	27 ± 2
EI : 41, 73, 115, 147, 189, 229, 303, 345	360	2	132	Acide 2-Méthylsuccinique		SM/TR Kawamura et Yasui (2005)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	blanc
EI : 41, 57, 73, 75, 115, 133, 147, 289, 301, 343	358	2	130	2-Hydroxy-3-Méthyl-2-pentenoïque		SM/TR/Nist	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	4 ± 1
EI : 41, 57, 73, 75, 84, 113, 133, 156, 230, 245, 287, 329	344	2	116	Acide Fumarique		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	ND	ND	MMD - 15	3 ± 1
EI : 41, 57, 75, 95, 129, 131, 243, 285, 300	300	1	186	Acide Undécanoïque		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	blanc	ND	ND
EI : 41, 57, 75, 83, 97, 115, 129, 143, 185, 227, 243, 285	300	1	186	1-Dodécanol		SM/TR/Nist	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	blanc	ND	ND
EI : 41, 57, 73, 75, 129, 147, 189, 303, 345	360	2	132	Acide Glutarique (= Acide Pentanedioïque)		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	16 ± 1
EI : 41, 57, 73, 89, 115, 133, 147, 171, 189, 245, 377, 419	434	3	92	Glycérol (= 1,2,3-Trihydroxy-propane)		Étalon Jaoui et al. (2014)	Glycérol-d8	Glycérol	MMD - 57	1646 ± 131	MMD - 57	56 ± 4
EI : 73, 75, 147, 189, 221, 257, 295, 323, 365	380	2	152	Acide Mandélique		SM/TR	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glycolique	MMD - 57	21 ± 1	ND	ND

Tableau 20 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

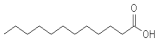
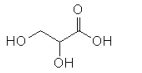
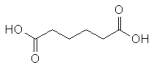
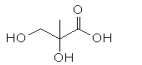
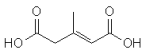
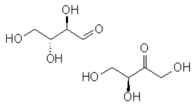
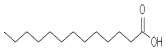
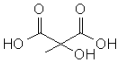
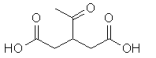
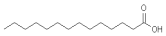
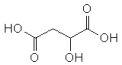
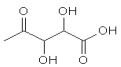
Identification							Quantification					
									Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification	Substitut	Étalon externe	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 39, 75, 89, 129, 131, 257, 299	314	1	200	Acide Dodécanoïque		SM/TR Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	blanc	MMD - 57	blanc
EI : 41, 57, 73, 133, 147, 159, 175, 177, 189, 221, 231, 391, 433	448	3	106	Acide 2,3-Dihydroxypropanoïque (= Acide Glycérique)		Nist/SM/TR Rossignol (2012) (Kourtchev et al., 2008b)	Acide Pentanoïque-d9 Glycérol-d8	Acide 2-MGA Glycérol	ND	ND	MMD - 57	37 ± 3 20 ± 2
EI : 41, 57, 73, 111, 147, 227, 309, 317, 343, 359	374	2	146	Acide Hexanedioïque (= Acide Adipique)		SM/TR/Nist Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	ND	ND	MMD - 15	1 ± 1
EI : 41, 57, 73, 115, 133, 147, 189, 231, 245, 273, 303, 318, 377, 405, 447	462	3	120	Acide 2-Méthylglycérique (= 2-MGA)		Étalon Claeys et al. (2004)	Acide Pentanoïque-d9 Glycérol-d8	2-MGA Glycérol	ND	ND	MMD - 57	16 ± 1 9 ± 1
EI : 41, 73, 133, 147, 185, 197, 271, 315, 343	372	2	144	Acide 3-Méthyl-2-pentenedioïque		SM/TR/Nist	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	30 ± 2
EI : 41, 57, 73, 115, 133, 147, 189, 207, 221, 263, 271, 377, 405, 447	462	3	120	Erythrose ou Erythrulose		SM/TR Jaoui et al. (2014)	Acide Pentanoïque-d9	Acide 2-Méthylglycérique	ND	ND	MMD - 57	45 ± 3
EI : 41, 75, 129, 178, 206, 271	328	1	214	Acide Tridécanoïque		SM/TR Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	65 ± 68	ND	ND
EI : 41, 57, 73, 115, 133, 147, 175, 185, 189, 213, 287, 317, 345, 391, 419, 461	476	3	134	Acide Méthyltartronique		SM/TR	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	ND	ND	MMD - 131	6 ± 1
EI : 41, 57, 73, 75, 111, 147, 185, 317, 345, 387	402	2	174	Acide Cétonorlimonique		SM/TR Rossignol (2012) Kleindienst et al. (2007)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	15 ± 1
EI : 41, 69, 96, 75, 129, 207, 285	342	1	228	Acide Tétradécanoïque		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	314 ± 100	MMD - 57	blanc
EI : 41, 73, 115, 133, 147, 189, 217, 247, 287, 419, 461	476	3	134	Acide Malique		Standard Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glycolique	ND	ND	MMD – 15	33 ± 3
EI : 41, 73, 115, 147, 189, 217, 273, 301, 331, 405, 433, 475	490	3	148	DHOPA (= Acide 4-Oxo-2,3-dihydroxypentanoïque)		Étalon Kleindienst et al. (2004)	Acide Tartrique-d2	DHOPA Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57 MMD – 57	58 ± 4 2 ± 0,1
EI : 41, 57, 73, 105, 119, 133, 147, 163, 189,221, 263, 337, 359, 379	394	2	166	Acide 1,2-Benzènedicarboxylique (= Acide Phtalique)		Nist/SM/TR Kleindienst et al. (2012)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	ND	ND	MMD - 131	4 ± 1

Tableau 20 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx.
MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

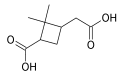
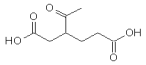
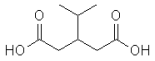
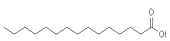
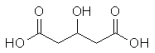
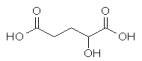
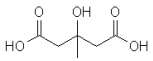
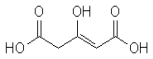
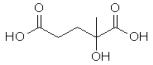
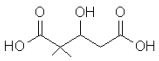
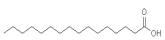
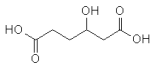
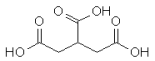
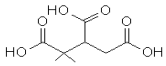
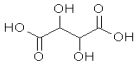
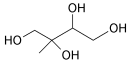
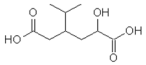
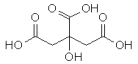
Identification							Quantification					
									Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification	Substitut	Étalon externe	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 55, 75, 129, 157, 171, 214, 357, 399	414	2	186	Acide Pinique		Étalon (Yu et al., 1999a)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Pinique	ND	ND	MMD – 57	4 ± 1
EI : 41, 55, 75, 97, 105, 111, 125, 185, 199, 227, 331, 359, 401	416	2	188	Acide Cétolimonique		SM/TR Rossignol (2012) Kleindienst et al. (2007)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	6 ± 1
EI : 73, 75, 111, 129, 157, 185, 213, 271, 299, 317, 345, 387	402	2	174	Acide 3-Isopropyl-pentanedioïque		SM/TR Jaoui et al. (2005)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	17 ± 2
EI : 75, 83, 89, 97, 129, 207, 299, 341	356	1	242	Acide Pentadécanoïque		Nist/SM/TR Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	335 ± 110	ND	ND
EI : 44, 73, 115, 133, 147, 175, 227, 259, 301, 355, 433, 447, 459, 475	490	3	148	HGA (= Acide 3-Hydroxyglutarique)		Étalon Rossignol (2012) Claeys et al. (2007)	Acide Tartrique-d2	HGA Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57 MMD – 57	53 ± 4 5 ± 0,3
EI : 41, 57, 73, 115, 133, 147, 149, 171, 189, 245, 261, 273, 303, 331, 359, 405, 433, 475	490	3	148	Acide 2-Hydroxyglutarique		SM/TR Rossignol (2012) (Kourtchev et al., 2008b)	Acide Tartrique-d2	HGA Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57 MMD – 57	30 ± 2 3 ± 1
EI : 39, 73, 99, 115, 133, 147, 185, 315, 345, 419, 431, 447, 461, 476, 489	504	3	162	Acide 3-Hydroxy-3-méthylglutarique		SM/TR/Nist	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	4 ± 0,2
EI : 73, 133, 147, 189, 259, 299, 375, 431, 447, 473	488	3	146	Acide 3-Hydroxy-2-pentenedioïque		Nist/SM/TR	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	4 ± 1
EI : 41, 73, 115, 147, 203, 287, 315, 373, 447, 489	504	3	162	Acide 2-Hydroxy-2-méthylglutarique		MM/TR	Acide Tartrique-d2	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	1 ± 0,2
EI : 41, 73, 105, 147, 189, 217, 259, 301, 329, 461, 503	518	3	176	Acide 3-Hydroxy-4,4-diméthylglutarique		SM/TR Kleindienst et al. (2007)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Succinique	ND	ND	MMD - 57	7 ± 0,4
EI : 43, 75, 117, 129, 313, 355	370	1	256	Acide Hexadécanoïque (= Acide Palmitique)		SM/TR Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	131	blanc	MMD - 57	7 ± 1

Tableau 20 (suite) : Identification certaine ou potentielle des composés et quantification lors de la campagne ChArMEx.

MMD : Masse Molaire Dérivatisée ; MM : Masse Molaire ; SM : Spectre de Masse ; TR : Temps de Rétention ; LQ : Limite de Quantification ; ND : Non Détecté

Identification							Quantification					
									Phase Gazeuse		Phase Particulaire	
Fragment(s) majoritaire(s)	MMD	Nombre de fonctions	MM	Nom	Structure	Moyens d'identification	Substitut	Étalon externe	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)	m/z intégrée	Concentration (ng/m³)
EI : 45, 59, 73, 115, 133, 147, 231, 273, 447, 489	504	3	162	Acide 3-Hydroxyhexanedioïque		SM/TR Rossignol (2012)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Glutarique	ND	ND	MMD - 57	7 ± 0,4
EI : 41, 57, 73, 115, 147, 289, 461, 475, 503	518	3	176	Acide Tricarballylique		Étalon Fu et Kawamura (2011)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Tricarballylique	ND	ND	73	49 ± 3
EI : 73, 99, 115, 147, 189, 255, 287, 317, 329, 489, 531	546	3	204	MBTCA (= Acide 3-Méthyl-1,2,3-tricarboxylique)		Étalon (Szmigielski et al., 2007a)	Acide Tartrique-d2	MBTCA Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57 MMD – 57	106 ± 6 7 ± 1
EI : 45, 55, 73, 115, 133, 147, 189, 199, 221, 281, 373, 549, 591	606	4	150	Acide Tartrique		Étalon Cahill et al, (2006)	Acide Tartrique-d2	Acide Tartrique	ND	ND	MMD - 57	4 ± 1
EI : 41, 73, 89, 115, 147, 231, 303, 403, 535,	592	4	136	Méthyl-Tétrols (2 pics) 2-méthylerythritol et 2-méthylthreitol		SM/TR Claeys et al. (2004)	Acide Tartrique-d2	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	0,3 ± 0,02
EI : 41, 57, 73, 115, 147, 191, 241, 317, 357, 431, 489, 531	546	3	204	Acide 2-Hydroxy-4-isopropyl-hexanedioïque		SM/TR Kleindienst et al. (2007)	Acide Tartrique-d2	Acide Glutarique	ND	ND	MMD – 57	1 ± 0,01
EI : 41, 43, 73, 75, 129, 341, 383	398	1	284	Acide Octadécanoïque (= Acide Stéarique)		SM/TR Rossignol (2012) Cahill et al, (2006)	Acide Heptanoïque-d13	Acide Heptanoïque	MMD - 57	blanc	MMD - 57	4 ± 1
EI : 73, 115, 147, 189, 357, 403, 431, 459, 591, 633	648	4	192	Acide Citrique		Étalon Kawamura et Yasui (2005)	Acide Tartrique-d2	Acide Citrique	ND	ND	73	15 ± 1

En phase gazeuse, 23 composés carbonylés (dérivatisation à la PFBHA) et 28 composés hydroxylés et acides carboxyliques (dérivatisation à la MTBSTFA) ont pu être identifiés. En phase particulaire, une identification de 30 composés dérivatisés à la PFBHA et 55 avec la MTBSTFA a pu être proposée. Les structures des composés présentent un nombre de carbones de C_3 à C_{18} et elles sont mono à tétra-fonctionnalisées.

Pour les composés carbonylés en phase gazeuse, des composés mono-fonctionnalisés de C_3 à C_{10} ainsi que des composés bi-fonctionnalisés de C_2 à C_5 ont été mis en évidence. En phase particulaire, les composés présentant les mêmes caractéristiques structurales (nombre de carbones et de fonctions) sont observés excepté pour les composés bi-fonctionnalisés qui vont jusqu'au C_4 uniquement.

Pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques, en phase gazeuse, des composés mono-fonctionnalisés de C_3 à C_{18} ainsi que des composés jusqu'à tri-fonctionnalisés en C_3 ont pu être identifiés. En phase particulaire, les mêmes types de composés mono-fonctionnalisés ont été identifiés mais également de nombreux composés poly-fonctionnalisés : hydroxy-acides et di-acides (2 groupements OH de C_2 à C_8), tri-alcools, di-hydroxy-acide, hydroxy-di-acides, tri-acides (3 groupements OH de C_3 à C_9) et deux composés tétra-fonctionnalisés (C_4 et C_6). Comme pour la campagne Canopée, ces composés sont identifiés uniquement en phase particulaire et présentent des rapports O/C particulièrement élevés. En outre, la présence de ces composés en phase particulaire tels que la MBTCA, la HGA ou la DHOPA suggère également des phénomènes de vieillissement de la matière particulaire. En effet, bien que les sources primaires biogéniques locales ne soient pas négligeables (les concentrations de COVB représentent 10 % de celles des COV totaux liées aux émissions importantes de monoterpènes) (Kalogridis, 2014), la station des éoliennes d'Ersa se situe dans un environnement où la photochimie est forte et où du transport des masses d'air à l'échelle régionale a été mis en évidence (Coll et al., 2005; Drobinski et al., 2007) impliquant le mélange des injections locales au sein de masses d'air transportées depuis les zones anthropisées de Fos-Marseille-Aix et/ou la vallée du Po (Italie) (étude des roses des vents et des rétrotrajectoires).

II.2.b. Quantification des composés

Une quantification en phase gazeuse et/ou particulaire a été réalisée selon la méthode présentée dans le Chapitre 2. Aussi bien pour la phase gazeuse que pour la phase particulaire, les concentrations sont corrigées de la moyenne des blancs (une seule moyenne réalisée à partir des blancs transport et des blancs de laboratoire).

Les résultats sont présentés dans le Tableau 20. Les concentrations indiquées correspondent à la moyenne obtenue au cours de la campagne. Les incertitudes associées, déterminées à partir de la méthode présentée dans le Chapitre 2 et en annexe (cf Annexe N et P), sont également précisées.

Les concentrations varient de moins d'un ng/m^3 à quelques µg/m^3. Les concentrations les plus élevées sont observées en phase gazeuse pour laquelle les composés carbonylés varient de 85 ng/m^3 (2-hexanone) à 3,9 µg/m^3 (4-oxopentanal) et les composés hydroxylés et acides carboxyliques de 21 ng/m^3 (acide mandélique) à 1,6 µg/m^3 (glycérol). Dans le cas du 4-oxopentanal, Matsunaga et al. (2004) rapportaient déjà une concentration en phase gazeuse élevée de 1,6 µg/m^3 au-dessus d'un site forestier. Ce composé est formé par oxydation du 6-méthyl-5-heptèn-2-one, lui-même issu de l'oxydation du squalène et d'autres terpénoïdes présents à la surface des plantes (Fruekilde et al., 1998). Ces fortes concentrations en phase gazeuse font de ce composé un constituant important de l'aérosol organique biogénique.

Parmi les composés hydroxylés, la concentration de l'acide pyruvique en phase gazeuse (moyenne à 7,3 µg/m^3 et maximum atteint de 24,7 µg/m^3) apparaît élevée par rapport aux concentrations relevées dans la littérature en air ambiant. En effet, Baboukas et al. (2000) rapportent une concentration en acide pyruvique de 1,1 ppt (soit 4 ng/m^3) dans la couche limite marine au-dessus de l'Océan Atlantique ; Andreae et al. (1987) et Talbot et al. (1990) ont respectivement mesuré 180 ppt (soit 650 ng/m^3) dans la forêt amazonienne et 25 ppt (soit 90 ng/m^3) sur un site de fond en Virginie. Ces différences peuvent s'expliquer sur le chromatogramme par une interférence entre le pic du composé et celui de l'agent de dérivatisation qui présente le même temps de rétention. Aucune quantification n'est donnée pour l'acide pyruvique en phase gazeuse. La concentration du glyoxal en phase gazeuse (3,0 µg/m^3) apparaît également très élevée mais aucune conclusion ne peut être tirée à ce stade quant à un éventuel artefact analytique.

Les concentrations en phase particulaire obtenues sont plus faibles. Elles varient de 1 à 21 ng/m^3 (4-méthylpentanal) pour les composés carbonylés et de 0,3 ng/m^3 (acide pyruvique et méthyl-tétrols) à 277 ng/m^3 (acide oxalique) pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques.

Pour les traceurs présents en phase particulaire (2-MGA, MBTCA, DHOPA, HGA) ainsi que pour les acides 2,3-dihydroxypropanoïque et 2-hydroxypentanoïque dérivatisés à la MTBSTFA, une double quantification a été réalisée. Les étalons ont été synthétisés à façon et ont été reçus plusieurs mois après la fin des analyses des échantillons de la campagne ChArMEx. Avec les calibrations passées après la fin des analyses, les gammes de concentrations obtenues (de 16 à 106 ng/m^3 selon le composé) présentent des concentrations relativement élevées et *a priori* peu réalistes notamment dans le cas de la MBTCA (voir Chapitre 3 :II.3.b. Inter-comparaison des données p. 186 de ce chapitre). Une quantification en équivalent est donc proposée. Il semblerait que l'étalonnage interne permette de tenir compte de la dérive du signal mais sur une période de l'ordre de la semaine voire du mois maximum. Au-delà, la dérive du signal ne peut être compensée par un simple étalonnage interne. Il est donc essentiel de réaliser les étalonnages en même temps que l'analyse des échantillons.

En outre, il a été observé que le signal pour l'acide succinique-d4 variait considérablement d'une analyse à l'autre. Les di-acides ont donc été quantifiés avec l'acide heptanoïque-d13 dont le signal présente une meilleure stabilité vis-à-vis de la méthode utilisée.

II.3. Inter-comparaison des données

Comme pour la campagne Canopée, chaque fois que cela a été possible, les résultats obtenus par TD-GC/MS sont comparés à ceux des autres équipes participant à la campagne de mesure. Cet exercice d'inter-comparaison a été réalisé avec des méthodes de prélèvements et d'analyses et des pas de temps différents (exercice en double aveugle). Ainsi, pour permettre une comparaison la plus judicieuse possible, les données ont été moyennées sur des pas de temps identiques pour les composés communs aux différentes méthodes.

II.3.a. Phase Gazeuse

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse par TD-GC/MS ont pu être comparés avec les données de Mines Douai qui ont déployé trois types d'instrumentations pour l'analyse des composés oxygénés en phase gazeuse. Deux de ces méthodes de prélèvements et d'analyses permettent la mesure en continu des COVO par PTR-TOF-MS et par GC/FID/MS. Les Figure 72 et Figure 73 présentent les résultats de l'exercice d'inter-comparaison.

Les résultats de la quantification de la nopinone, de la somme méthacroléine (MACR)/méthyl vinyl cétone (MVK), de l'acide propanoïque et de la 2-butanone par TD-GC/MS sont en bon accord avec ceux obtenus par PTR-TOF-MS. Les gammes de concentrations sont identiques dans le cas des deux méthodes utilisées. Sur l'ensemble de la campagne, les concentrations de ces composés présentent des évolutions temporelles similaires notamment sur la fin de la campagne. Seul le méthylglyoxal n'a pas pu être inter-comparé. Lors de l'analyse par TD-GC/MS, les teneurs pour ce composé sont très proches de la limite de détection sur l'ensemble de la campagne et sont caractérisées par un nombre limité de points.

Les résultats obtenus par GC/FID/MS et par TD-GC/MS sont également très concluants. Les gammes de concentrations obtenues sont les mêmes dans le cas de la méthyl vinyl cétone et de la 2-hexanone. Les évolutions temporelles des composés sont, quant à elles, similaires notamment pour la méthyl vinyl cétone qui présente une co-variation notable entre les deux méthodes de quantification.

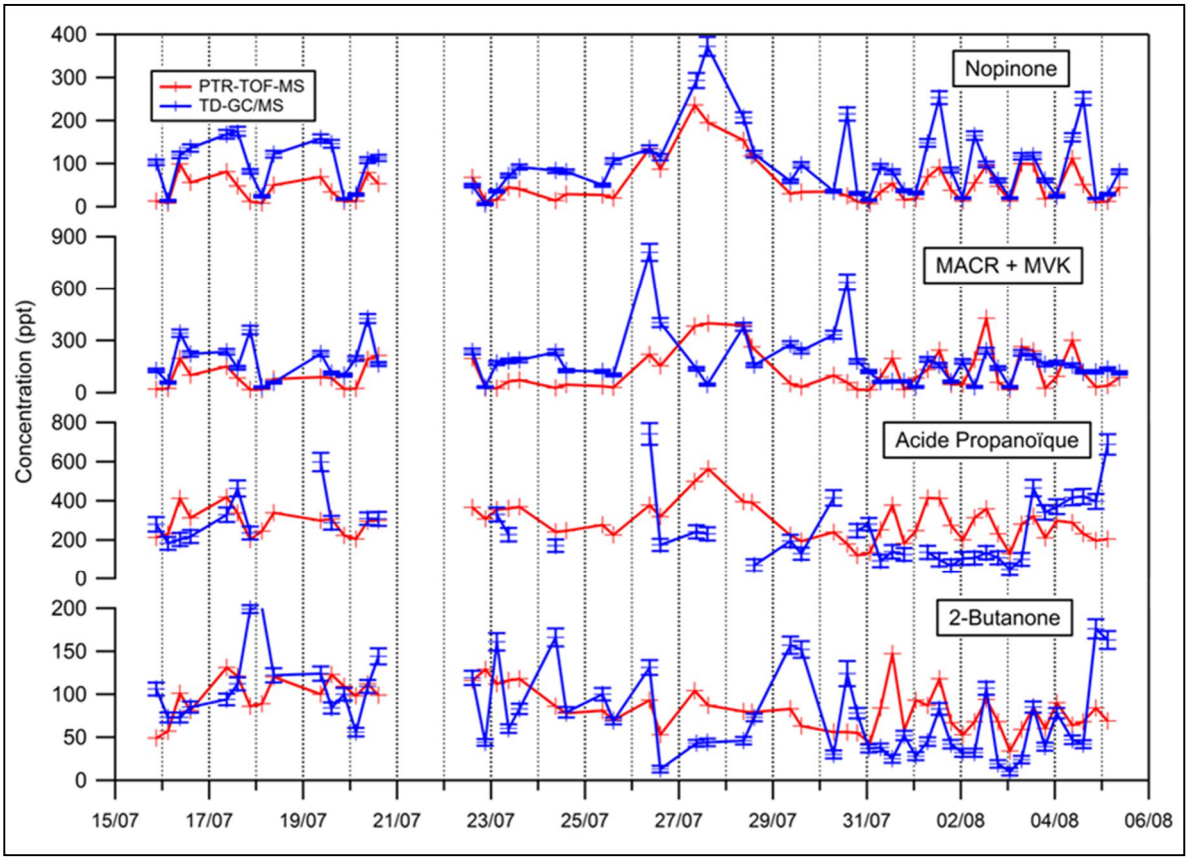


Figure 72 : Inter-comparaison des résultats en phase gazeuse pour la nopinone, pour la somme de la méthacroléine (MACR) et de la méthyl vinyl cétone (MVK), pour l'acide propanoïque et pour la 2-butanone quantifiés par PTR-TOF-MS (données Mines Douai) et par TD-GC/MS

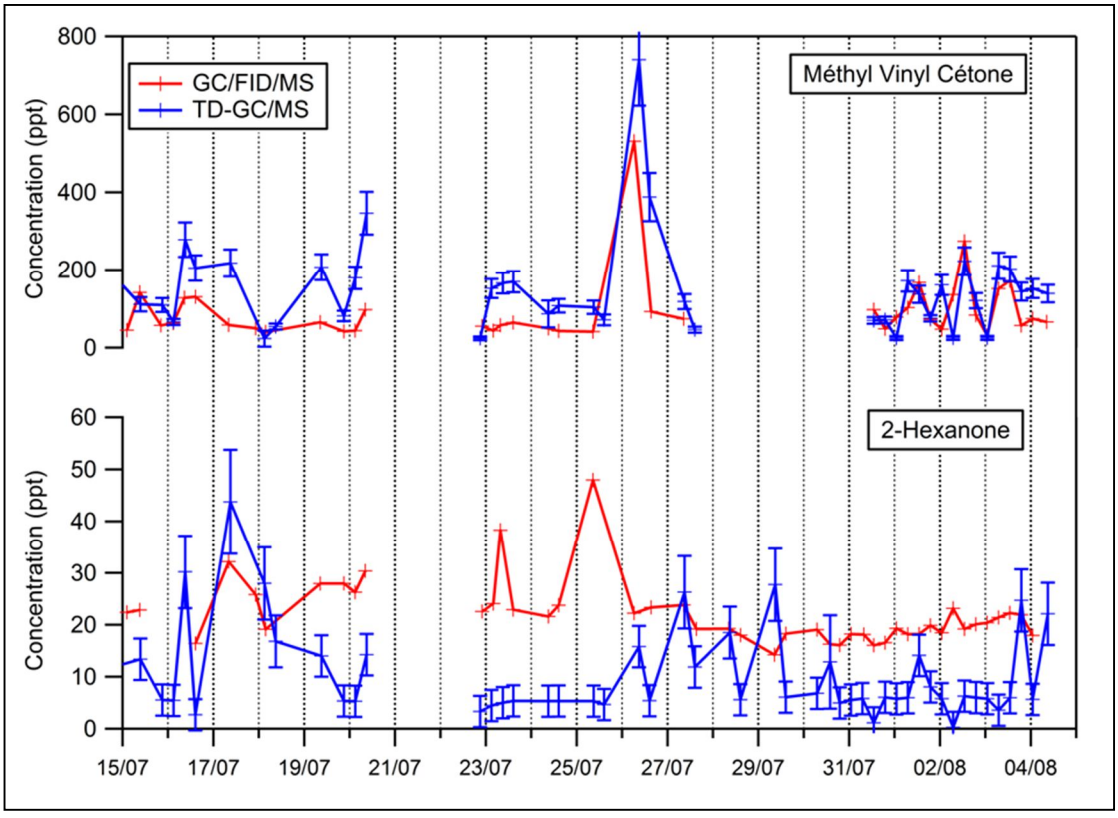


Figure 73 : Inter-comparaison des résultats en phase gazeuse pour la méthyl vinyl cétone et la 2-hexanone quantifiées par GC/FID/MS (données Mines Douai) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013

Le dernier type d'instrumentation utilisé au cours de la campagne par Mines Douai pour la quantification des COVO est un système de cartouches DNPH sur lesquelles les composés gazeux oxygénés sont piégés. Après élution des cartouches, les composés sont analysés en HPLC. Les résultats d'inter-comparaison sont présentés Figure 74. Peu de jours de la campagne ont pu être comparés du fait de l'invalidation d'une partie du jeu de données des cartouches DNPH et de l'utilisation de pas de temps différents entre les deux méthodes.

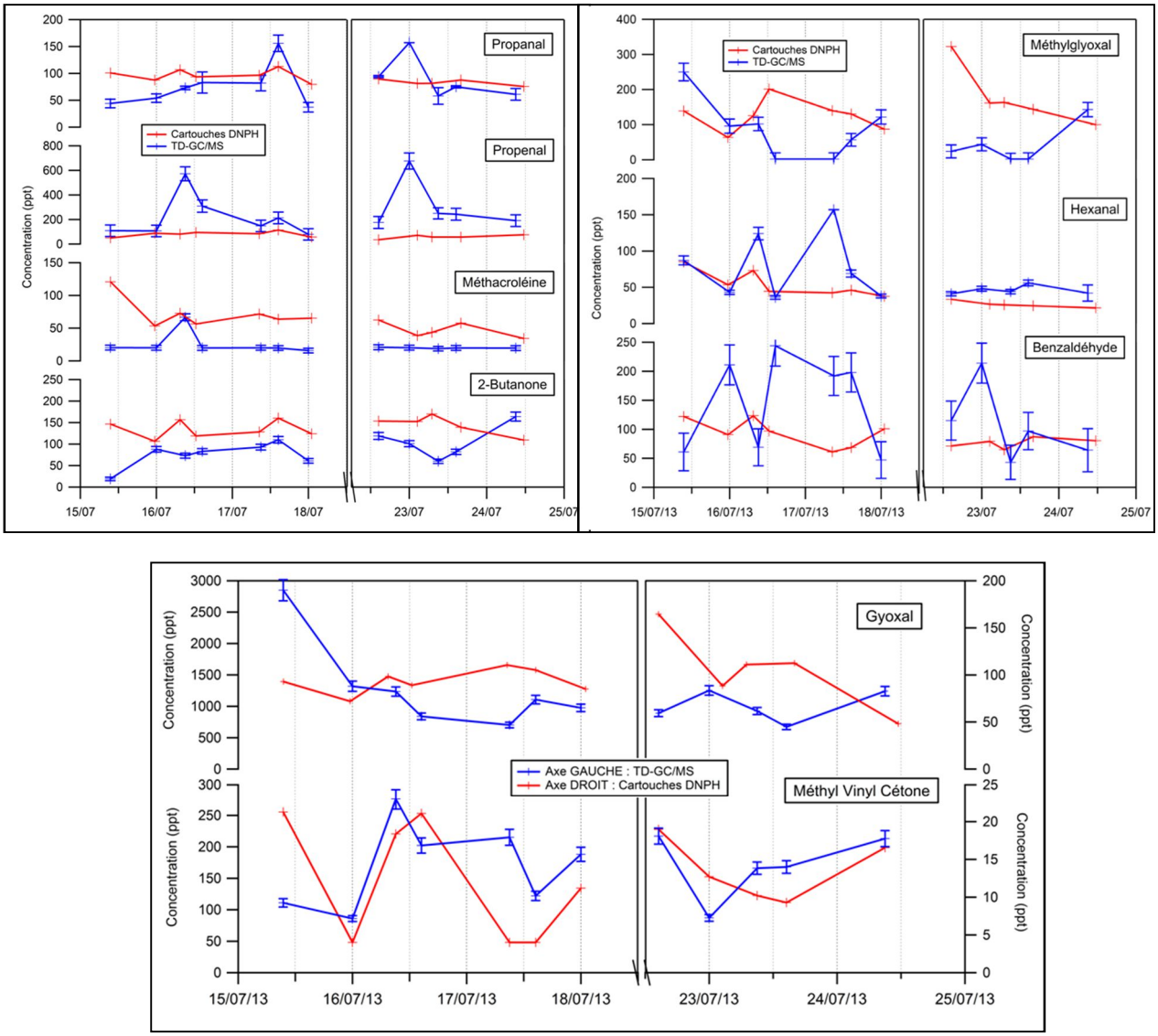


Figure 74 : Inter-comparaison des résultats en phase gazeuse pour 9 composés oxygénés quantifiés avec un système de cartouches DNPH (données Mines Douai) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013

Comme pour les deux méthodes précédentes, les gammes de concentrations obtenues sont similaires dans le cas du propanal, du propénal (ou acroléine), de la méthacroléine, de la 2-butanone, du méthylglyoxal, de l'hexanal et du benzaldéhyde. En revanche, le glyoxal et la méthyl vinyl cétone présentent de très importantes différences (facteurs de 15 et 12 respectivement) entre les deux méthodes.

Dans le cas du glyoxal, Matsunaga (2004) rapporte au-dessus d'un site forestier une concentration maximum de 154 ng/m^3. Les résultats obtenus via le système de cartouches DNPH semblent ainsi être en accord avec les données relevées dans la littérature. En outre, les concentrations mesurées en glyoxal par TD-GC/MS semblent peu réalistes. Une hypothèse pour expliquer ces résultats résiderait en la dégradation de certains composés adsorbés au sein des tubes lors de l'étape de thermo-désorption ce qui expliquerait les blancs faibles (2 % du signal). Des études spécifiques seraient nécessaires pour infirmer ou non cette hypothèse de travail. Dans le cas de la méthyl vinyl cétone, l'exercice d'inter-comparaison entre les mesures par GC/FID/MS et par TD-GC/MS montre une très bonne corrélation (Figure 73). Il semblerait donc que la méthode de cartouches DNPH sous-estime les teneurs en méthyl vinyl cétone.

II.3.b. Phase Particulaire

Dans le cas de la phase particulaire, des prélèvements sur filtres ont permis l'analyse par IC, GC/MS et UPLC/MS des composés oxygénés. Les résultats de l'inter-comparaison sont issus des jeux de données du LCE-LGGE.

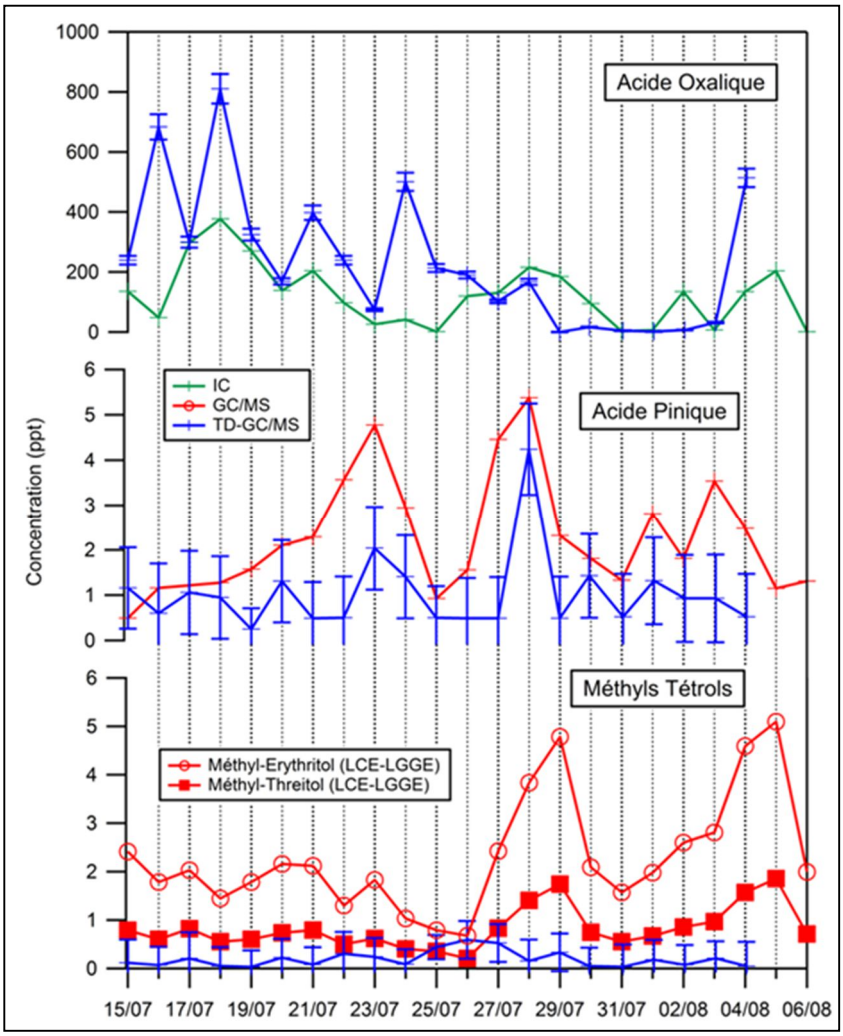


Figure 75 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour l'acide oxalique, pour l'acide pinique et pour les méthyl-tétrols quantifiés par IC, GC/MS (données LCE-LGGE) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013

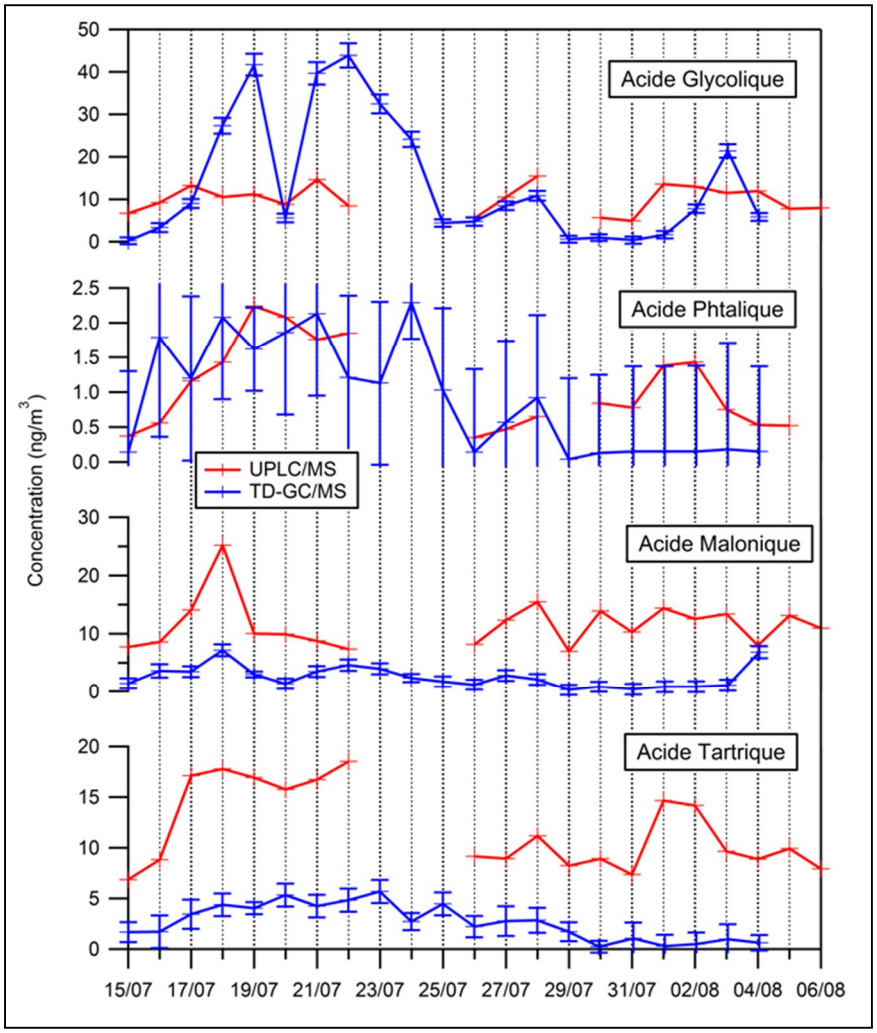


Figure 76 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour les acides glycolique, phtalique, malonique et tartrique quantifiés par UPLC/MS (données LCE-LGGE) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013

Globalement, les résultats obtenus sur la Figure 75 et sur la Figure 76 sont satisfaisants. Les gammes de concentrations sont très similaires dans le cas des acides oxalique, pinique, glycolique et phtalique. Un écart est observé pour les acides malonique et tartrique. Dans le cas des méthyl-tétrols, les résultats obtenus par TD-GC/MS ne permettent pas de distinguer les deux isomères. Les évolutions temporelles des composés sont également en bon accord particulièrement pour les acides oxalique et pinique.

Néanmoins, d'autres composés apparaissent plus problématiques et sont présentés sur la Figure 77 et sur la Figure 78. Dans le cas des deux traceurs, la différence de concentration entre les deux méthodes est très visible lors de la quantification avec les standards. Comme expliqué dans le paragraphe précédent, les étalonnages n'ont pas pu être analysés exactement dans les mêmes conditions que les échantillons. Le signal de réponse s'est considérablement dégradé lors du passage des gammes étalons

ce qui explique ces écarts. Une quantification en équivalent est ainsi proposée pour pallier au mieux le problème. Il est à noter une différence de l'évolution temporelle de l'acide 2-méthylglycérique entre les deux méthodes de quantification (courbes bleues, Figure 77). Ceci s'explique par l'utilisation d'un étalon substitut différent (cf Chapitre 2). En outre, les évolutions temporelles des deux traceurs correspondent bien à celles obtenues par GC/MS.

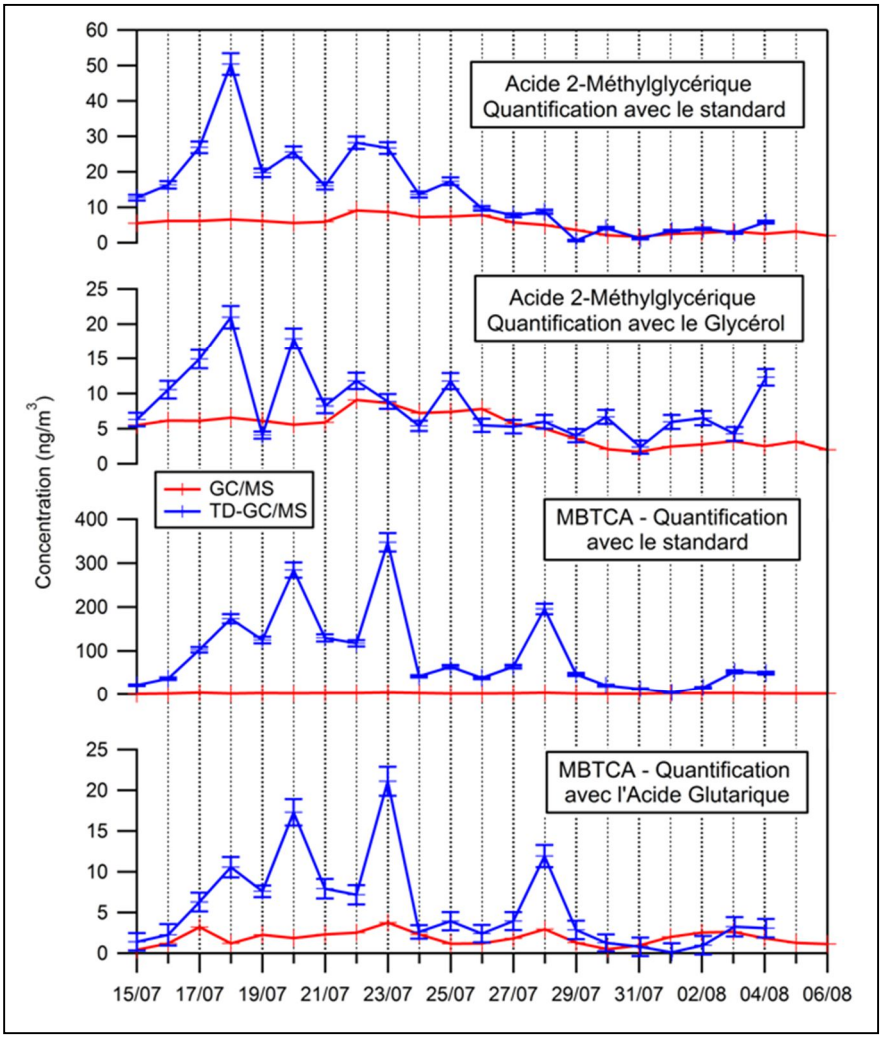


Figure 77 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour deux traceurs, l'acide 2-méthylglycérique et la MBTCA, quantifiés par GC/MS (données LCE-LGGE) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013

Dans le cas des acides malique et succinique (Figure 78), les évolutions temporelles sont en accord pour le début de la campagne mais en désaccord sur la fin notamment pour l'acide malique. En outre, pour ce composé, la gamme de concentrations obtenue est très différente entre les deux techniques (facteur 8). Cet écart peut s'expliquer par le fait que le facteur de réponse de l'étalon externe choisi, l'acide glycolique, soit très différent du facteur de réponse réel. Deux autres étalons di-acides, l'acide succinique et l'acide glutarique, ont été testés mais aucun d'entre eux ne semble convenir pour quantifier un hydroxy-di-acide.

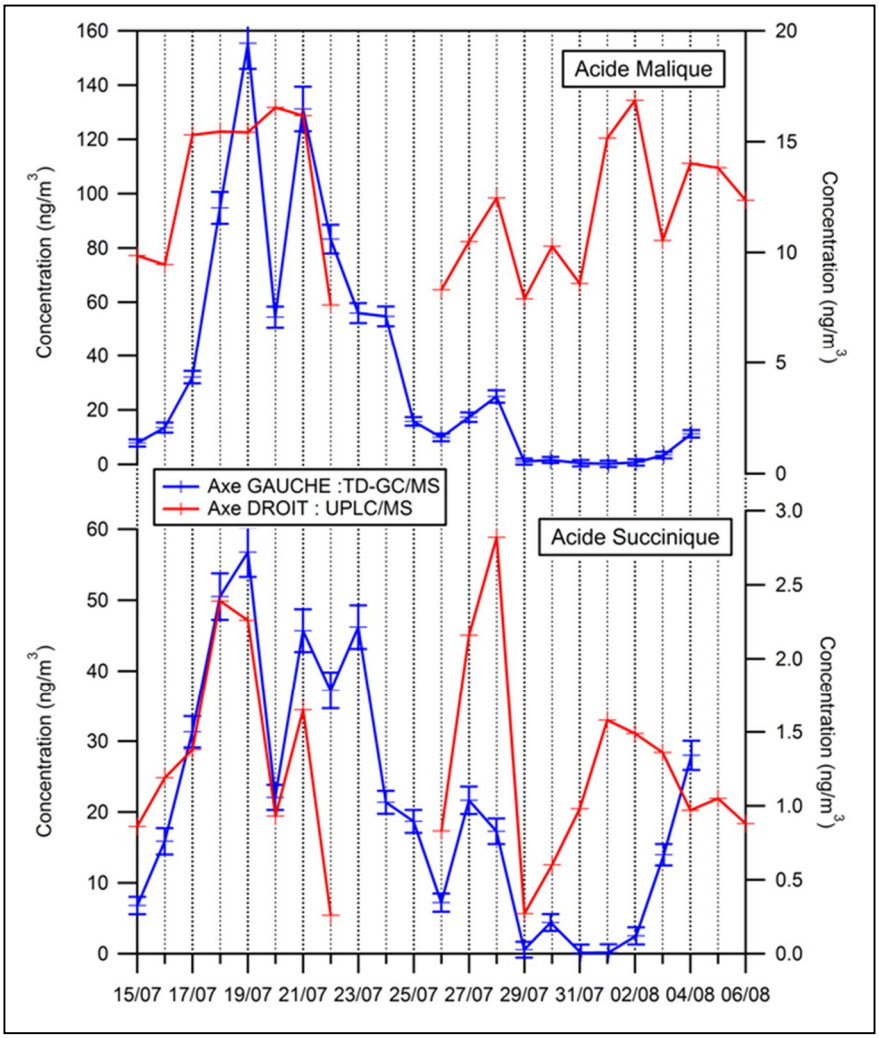


Figure 78 : Inter-comparaison des résultats en phase particulaire pour les acides malique et succinique quantifiés par UPLC/MS (données LCE-LGGE) et par TD-GC/MS lors de la campagne ChArMEx au Cap Corse, Été 2013

Dans le cas de l'acide succinique, les évolutions temporelles du composé sont en bon accord sur le début de la campagne. Les différences de concentrations entre les deux méthodes pour cet acide (facteur 20) sont plus importantes que dans le cas de l'acide malique (facteur 8). Néanmoins, l'acide succinique est quantifié avec son standard et le pic du composé sur les chromatogrammes ne semble pas présenter d'interférences avec d'autres. Trois composés ont également été quantifiés à la fois par TD-GC/MS et par UPLC/MS mais, comme pour le méthylglyoxal en phase gazeuse, trop peu de points sont disponibles pour permettre la comparaison. La moyenne des quelques points de mesure a été calculée pour les acides glutarique, fumarique et maléique. Les concentrations obtenues par TD-G/MS sont respectivement de 13,9, 3,2 et 0,8 ng/m^3 et de 0,86, 0,51 et 0,2 ng/m^3 par UPLC/MS. Un écart entre les deux méthodes est observé pour les concentrations de l'acide glutarique et également dans une moindre mesure pour l'acide fumarique. Il semblerait que la méthode par TD-GC/MS surestime les di-acides par rapport à la méthode par UPLC/MS.

II.3.c. Conclusion

La comparaison des données dans le cas de la campagne ChArMEx est réalisée sur un jeu de données plus conséquent que celui de la campagne Canopée, faisant intervenir plusieurs instrumentations. Cet exercice d'inter-comparaison est le premier à être conduit sur différents composés et ce, dans les deux phases depuis le développement de la méthode initiale (Rossignol, 2012). Pour la majorité des composés qui ont pu être inter-comparés, les résultats obtenus sont très encourageants même si quelques désaccords ont été relevés. Ce travail d'inter-comparaison met en évidence la qualité des données obtenues par analyse TD-GC/MS pour la caractérisation et la quantification des composés oxygénés en phase gazeuse et particulaire.

II.4. Analyse descriptive de la campagne ChArMEx

Les évolutions temporelles de l'ensemble des composés sont présentées en annexe (Annexe W).

De la même manière que pour la campagne Canopée, l'objectif a été de regrouper les différents composés en fonction de leur profil. La campagne s'étendant sur un mois, les périodes présentant des pics caractéristiques et communs à plusieurs composés ont été ciblées.

Dans le cas de la phase gazeuse, plusieurs mono-aldéhydes linéaires (C_3 à C_7 et C_{10}) ont pu être détectés et quantifiés. Ces composés sont considérés comme étant principalement des composés primaires émis notamment par la végétation suite à un stress (attaque d'insectes, pic d'ozone, etc.) (Wildt et al., 2003). Dans le cas du propanal et du butanal, des processus de chimie secondaire et des sources primaires anthropiques (combustion), notamment liées au trafic maritime, peuvent également être à l'origine de ces composés (Agrawal et al., 2008). Au cours de la campagne, les monoaldéhydes linéaires (C_4 à C_7) présentent une variabilité marquée avec des maxima atteints la journée et des minima la nuit. La dépendance des émissions à la température et à l'ensoleillement pour ces composés suggère une prédominance de la source biogénique. Cette variabilité est également observée en phase particulaire pour le pentanal et l'hexanal suggérant la mise en place d'un équilibre thermodynamique pour ces deux composés avec la phase gazeuse. Un pic de concentration pour les monoaldéhydes linéaires est observé le 30 juillet et plus spécifiquement dans le cas de l'hexanal, du 23 au 30 juillet, suggérant une augmentation des émissions locales par la végétation.

Sur cette même période, du 27 au 29 juillet, une augmentation est également observée pour la nopinone, le 4-oxopentanal et les acides 2-propénoïque, méthacrylique, mandélique, glycolique et lévulinique. La nopinone est issue de l'oxydation du β-pinène (Paulson et al., 1990) et le 4-oxopentanal de celle de

différents précurseurs biogéniques notamment le squalène et le limonène (Fruekilde et al., 1998; Matsunaga et al., 2004; Rossignol et al., 2012) alors que les acides mandélique, glycolique et lévulinique sont formés comme intermédiaire au cours des processus de chimie secondaire (Kawamura et Yasui, 2005; Lee et al., 2006; Pietrogrande et al., 2013; Wang et al., 2006; Yang et al., 2008). Cette période correspond aux températures maximales atteintes au cours de la campagne favorisant ainsi les émissions des précurseurs biogéniques. L'étude des masses d'air, réalisée par Mines Douai, met en évidence sur cette période une prédominance des masses d'air en provenance du secteur sud (Sardaigne et Corse) caractérisées par des temps de transport relativement faibles (entre 12 et 24 h) au-dessus du continent (Zannoni, 2015).

Sur la fin de campagne, à partir du 27 juillet jusqu'au 6 août, le profil du 4-oxopentanal, de la nopinone, du pentanal, de l'heptanal, du décanal et de l'acroléine présentent des variations diurnes plus marquées soulignant la prédominance des émissions locales pour les précurseurs biogéniques. Une augmentation des concentrations est également observée pour les acides monocarboxyliques : propanoïque, pentanoïque, hexanoïque, tridécanoïque, tétradécanoïque, pentadécanoïque. L'origine de ces composés est multiple. Les acides monocarboxyliques à chaine courte (C_3, C_5 et C_6) peuvent être aussi bien primaires que formés par des processus secondaires et d'origine biogénique ou anthropique (Chebbi et Carlier, 1996). Les acides à longues chaînes sont, quant à eux, des composés primaires émis par la végétation mais également par les sources anthropiques notamment lors des processus de combustion (Graham et al., 2003; Rogge et al., 1993a, 1993b, 1993c). Une influence des sources anthropiques peut alors être envisagée sur la fin de campagne.

Le début de la campagne, du 13 au 15 juillet, est marqué par une augmentation des concentrations du 4-oxopentanal et de la 2-hexanone ainsi que des acides glyoxilique, 2-propenoïque et des monocarboxyliques (C_3 à C_7). La méthacroléine (MACR), un des principaux produits d'oxydation de l'isoprène, présente également un pic le 13 juillet mettant en évidence des émissions de précurseurs biogéniques, plus locales.

L'étude des variations des composés en phase gazeuse notamment ceux carbonylés a mis en évidence d'importants épisodes biogéniques notamment en tout début de campagne, entre le 13 et le 15 juillet puis du 27 au 29 juillet et plus généralement jusqu'à la fin de la campagne avec une influence des sources anthropiques sur cette période. Les sources biogéniques locales au Cap Corse sont très intenses et jouent un rôle fondamental dans la composition chimique de l'aérosol dans la région.

Les composés en phase particulaire présentent un profil relativement différent de celui de la phase gazeuse. Un pic de concentration important est observé pour plusieurs composés du 17 au 19 juillet. Les composés suivants présentent le même profil sur cette période : les acides 3-isopropylglutaric, 3-hydroxy-4,4-diméthylglutarique, cétonorlimonique, cétolimonique, tricarballylique et méthyltartronique. Les quatre premiers correspondent à des traceurs de précurseurs biogéniques à

savoir le pinène et le limonène. Les rapports O/C de ces molécules sont assez élevés variant entre 0,5 (acide 3-isopropylglutaric) et 1,3 (méthyltartronique). Cette période, du 17 au 19 juillet, correspond à une augmentation de la concentration massique en aérosol. L'étude des rétrotrajectoires (non montrées) montre la présence de masses d'air stagnantes avec des vitesses de vent plutôt faibles qui, associées à la forte photochimie de la zone, favorisent les processus secondaires et donc la formation de molécules avec des rapports O/C importants.

D'autres composés présentent également ces jours-là une augmentation de concentration :

- des acides carboxyliques insaturés (acide crotonique, 2-hydroxy-3-méthyl-2-pentènoïque),
- des acides à chaine longue (hexa et octadécanoïque)
- des acides di-carboxyliques (malonique, succinique, glutarique)
- des di-acides insaturés (maléique, fumarique, 3-méthyl-2-pentènedioïque)
- un tri-alcool (érythrose ou érythrulose)
- un dihydroxy-acide (acide 2,3-dihydroxypropanoïque)
- des hydroxy-diacides (2-hydroglutarique, 2-hydroxy-4-isopropylhexanedoïque, 3-hydroxy-2-pentenedioïque, 3-hydroxy-3-méthylglutarique, 3-hydroxyhexanedioïque, malique)
- des traceurs (2-MGA, MBTCA et DHOPA)

L'augmentation des concentrations de telles molécules met en évidence des phénomènes d'oxydation de la matière particulaire.

Dans le cas des traceurs, des concentrations plus importantes sont observées sur la période du 20 au 24 juillet pour la DHOPA, le 2-MGA, la MBTCA et la HGA.

La 2-MGA est formée, en présence de NO_x (Ding et al., 2014; Fu et al., 2009), par oxydation de la méthacroléine et de l'acide méthacrylique, composés eux-mêmes formés suite à l'oxydation de l'isoprène. Les 20 et 21 juillet sont deux journées consécutives enregistrant des niveaux de NO_x supérieurs au reste de la campagne (moyenne à 1 ppbv sur les deux jours contre 0,6 ppbv pour l'ensemble de la campagne) pouvant expliquer les concentrations du 2-MGA.

Les acides di-carboxyliques (malonique, succinique et glutarique) enregistrent également des niveaux supérieurs sur la période du 20 au 24 juillet par rapport à l'ensemble de la campagne. La présence de ces composés et des traceurs suggère une importante activité photochimique particulièrement sur cette période avec vieillissement des masses d'air et donc un état d'oxydation avancé. A l'inverse, à partir du 27 juillet, les niveaux de fond pour ces composés diminuent suggérant des masses d'air « moins vieillies ». En outre, l'étude du ratio [acides cis-pinonique + pinique] et MBTCA permet de renseigner l'état d'oxydation des masses d'air, les deux premiers étant considérés comme des traceurs de première génération et la MBTCA, comme un traceur âgé du pinène (Ding et al., 2014). Les concentrations de l'acide cis-pinonique étant inférieures à la limite de détection au cours de la campagne, le calcul a été

réalisé avec LD/2 (ou LQ/2) pour les jours où les niveaux de concentration sont les plus faibles. De ce fait, le ratio varie très fortement au cours de la campagne entre 0,01 et 207 avec une moyenne à 15 suggérant des émissions de monoterpènes plutôt « fraîches » sur le site du Cap Corse. Le ratio est particulièrement élevé les journées du 16, 26 juillet et du 28 juillet jusqu'au 6 août. Les résultats obtenus sur la fin de la campagne sont en accord avec les variations diurnes observées pour certains composés carbonylés en phase gazeuse (4-oxopentanal, nopinone, décanal, etc.).

II.5. Conclusion

L'étude des composés carbonylés et hydroxylés, à l'échelle moléculaire, dans les deux phases a permis de mettre en évidence des périodes caractéristiques de la campagne. Ainsi, il a pu être déterminé deux périodes d'émissions biogéniques différentes, du 13 au 15 juillet et du 27 juillet jusqu'au 6 août. Cette seconde période est caractérisée par un évènement biogénique seul, très intense du fait des fortes températures du 27 au 29 juillet. La fin de la campagne est marquée par une influence des sources anthropiques. Des épisodes mettant en jeux des réactions photochimiques importantes ont également été mis en évidence du 17 au 19 juillet ainsi que sur la période du 20 au 24 juillet.

III. Synthèse générale

Les principales caractéristiques et les principaux résultats obtenus pour l'identification et la quantification des composés pour les deux campagnes de terrain, Canopée et ChArMEx, sont répertoriés dans le Tableau 21.

Les deux sites sélectionnés en région méditerranéenne présentent des caractéristiques spécifiques. La campagne Canopée s'est déroulée au milieu d'une forêt, site caractérisé par d'importantes émissions de composés biogéniques et dans ce cas précis, plus particulièrement de l'isoprène. La campagne ChArMEx, quant à elle, a eu lieu sur un site récepteur *a priori* éloigné des sources directes de pollution. La station des éoliennes, à Ersa, est caractérisée par l'arrivée de masses d'air vieillies avec du transport longue-distance (de 10 h à > 48 h) au-dessus de la mer depuis le sud de la France, le nord de l'Italie et le nord-est de l'Espagne. Associée à la forte photochimie de la région, ces masses d'air présentent un état d'oxydation avancé.

La durée des études de terrain diffère également. La campagne Canopée a été menée sur 10 jours de prélèvements uniquement au cours de la journée alors que la campagne ChArMEx s'est déroulée sur un mois avec des prélèvements de jour et de nuit impliquant un nombre d'échantillons plus conséquent. Dans le Tableau 21, le nombre total de prélèvements correspond aux tubes et aux filtres prélevés pour l'analyse des COVO et des composés non oxygénés.

Par rapport aux conditions météorologiques, les gammes de températures sont relativement semblables même si les températures maximales enregistrées sont légèrement plus basses lors de la campagne Canopée à l'O3HP. Les conditions d'humidité relative restent les mêmes, seules les vitesses de vent diffèrent avec des maximums enregistrés au Cap Corse.

En outre, la méthode d'analyse par TD-GC/MS développée à l'INERIS avec la mise en place d'un étalonnage interne permet de rendre la quantification des composés plus robuste quant aux résultats obtenus au cours de la campagne ChArMEx. Pour les deux campagnes, un peu plus d'une vingtaine de composés carbonylés a pu être identifiée en phase gazeuse et une trentaine en phase particulaire. Pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques, une trentaine a pu être identifiée au cours des deux campagnes en phase gazeuse. En revanche, environ 70 composés hydroxylés et acides carboxyliques ont été identifiés en phase particulaire au cours de la campagne Canopée contre un peu plus d'une cinquantaine pour la campagne ChArMEx. Les chromatogrammes de la campagne Canopée présentent de très nombreux pics (environ 130) correspondant à des composés dérivatisés. Sur les chromatogrammes de la campagne ChArMEx un peu moins de 80 composés dérivatisés ont pu être détectés.

Tableau 21 : Caractéristiques et résultats des deux campagnes de terrain Canopée et ChArMEx

Projet	Canopée	ChArMEx
Lieu	O3HP, 650 m d'altitude à Saint-Michel de l'Observatoire, Alpes de Haute Provence	Station des éoliennes 500 m d'altitude à Ersa, Cap Corse
Type de site	Site source émetteur de composés biogéniques	Site récepteur
Durée	9 jours	1 mois
Conditions Météorologiques **- Température (°C) :** **- Humidité Relative (%) :** **- Vents :**	- de 10 à 29 °C - de 37 à 100 % - provenance de l'Ouest (20 %) ; vitesses plutôt faibles	- de 19 à 32 °C - de 27 à 100 % - provenance du Sud-Ouest (35 %) ; vitesses de faibles à élevées
Nombre total de prélèvements **- Tubes** **- Filtres**	- 76 (52 pour analyse des COVO) - 90 (60 pour analyse des COVO)	- 177 (142 pour analyse des COVO) - 240 (160 pour analyse des COVO)
Méthode de quantification	Étalonnage externe	Étalonnages externe + interne
Nombre de composés identifiés **- Phase Gazeuse** **- Phase Particulaire**	Carbonylés : 24 Hydroxylés : 33 Carbonylés : 29 Hydroxylés : 72	Carbonylés : 23 Hydroxylés : 28 Carbonylés : 30 Hydroxylés : 55
Type de composés	Carbonylés - Phase Gazeuse Mono-fonctionnalisés C_3 à C_{12}, Bi-fonctionnalisés C_2 à C_5 - Phase Particulaire Mono-fonctionnalisés C_3 à C_{12}, Bi-fonctionnalisés C_2 à C_6 Hydroxylés - Phase Gazeuse Mono-fonctionnalisés C_3 à C_{18}, Bi-fonctionnalisés C_2 à C_8 Tri-fonctionnalisés : C_3 et C_4 - Phase Particulaire Mono-fonctionnalisés C_3 à C_{18}, Bi-fonctionnalisés C_2 à C_8 Tri-fonctionnalisés : C_3 à C_9 Tétra-fonctionnalisés : C_4 et C_6	Carbonylés - Phase Gazeuse Mono-fonctionnalisés C_3 à C_{10}, Bi-fonctionnalisés C_2 à C_5 - Phase Particulaire Mono-fonctionnalisés C_3 à C_{10}, Bi-fonctionnalisés C_2 à C_4 Hydroxylés - Phase Gazeuse Mono-fonctionnalisés C_3 à C_{18}, Bi-fonctionnalisés C_2 à C_8 Tri-fonctionnalisés : C_3 - Phase Particulaire Mono-fonctionnalisés C_3 à C_{18}, Bi-fonctionnalisés C_2 à C_8 Tri-fonctionnalisés : C_3 à C_9 Tétra-fonctionnalisés : C_4 et C_6
Niveaux de concentrations **- Phase Gazeuse** **- Phase Particulaire**	Carbonylés : 82 ng/m³ à 25 µg/³ Hydroxylés : 1 à 3,4 µg/m³ Carbonylés : 1 à 88 ng/m³ Hydroxylés : 1 à 22 ng/m³	Carbonylés : 88 à 3,9 µg/³ Hydroxylés : 20 à 1,6 µg/m³ Carbonylés : 1 à 21 ng/m³ Hydroxylés : <1 à 227 ng/m³

De façon générale, la structure et la fonctionnalisation des molécules sont très proches pour les deux campagnes. Il est notable que peu de composés carbonylés poly-fonctionnalisés sont identifiés dans les échantillons et ce, dans les deux phases. Cette observation est liée à la difficulté d'interpréter les spectres de masses obtenus par dérivatisation à la PFBHA. Les composés dans cette étude sont pour la plupart identifiés soit à partir des composés commerciaux qui ont pu être analysés avec la méthode, soit à partir des composés identifiés à la suite d'une expérience en chambre de simulation lors du précédent travail de thèse (Rossignol, 2012).

À l'échelle moléculaire, des composés tels que la sabinacétone, produit d'oxydation du sabinène (Hakola et al., 1994) ou l'acide cis-pinonique, produit d'oxydation du pinène n'ont pas été détectés par analyse TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx contrairement à la campagne Canopée, les composés étant très certainement en quantité inférieure à la limite de détection.

Pour les deux campagnes de mesures, des périodes d'émissions biogéniques intenses ont pu être mises en évidence. A noter toutefois que la méthacroléine (MACR) montre des variations plus régulières au cours de la campagne Canopée que pendant la campagne ChArMEx pour laquelle la MACR ne présente que quelques pics. Cette constatation peut s'expliquer par des quantités d'isoprène émises différentes d'un site à l'autre. En effet, la campagne Canopée se tenait en site « source biogénique » avec des concentrations en isoprène relativement importantes (moyenne à 2,2 ppb – données LSCE) comparées à celles mesurées sur le site de la campagne ChArMEx (moyenne à 0,1 ppb – données LSCE). Ainsi, il est envisageable que les concentrations de MACR sur le site des éoliennes (campagne ChArMEx) soient plus souvent inférieures à la limite de détection. Des acides carboxyliques à chaine longue tels que l'acide hexanedécanoïque ou l'acide octadécanoïque ont pu être également identifiés avec des concentrations plus importantes au cours de la campagne au Cap Corse.

De nombreux composés ainsi observés au cours de la campagne Canopée sont également présents dans les échantillons prélevés au Cap Corse mais les niveaux de concentrations atteints ne sont pas nécessairement identiques. Les composés carbonylés sont mesurés en concentrations plus importantes au cours de la campagne Canopée dans les deux phases ainsi que les composés hydroxylés et les acides carboxyliques en phase gazeuse. À l'inverse, les composés hydroxylés et les acides carboxyliques atteignent des concentrations plus importantes en phase particulaire au cours de la campagne ChArMEx. Ces observations peuvent s'expliquer du fait des types de site rencontrés. La campagne Canopée se déroulant en site source, des composés moins oxydés sont plus attendus que sur le site du Cap Corse, au-dessus duquel les masses d'air sont plus âgées. Les composés plus oxydés au Cap Corse voient leur pression de vapeur saturante diminuer favorisant leur passage en phase particulaire.

Ce travail de thèse a permis d'identifier au total plus d'une centaine de composés oxygénés présent en phase gazeuse et/ou particulaire pour chacune des campagnes de terrain. La méthode précédemment développée et plus récemment optimisée permet l'obtention d'une base de données conséquente de COVO en région méditerranéenne sur deux sites aux caractéristiques marquées. Un tel jeu de données est une base de départ pour caractériser l'évolution de ces composés dans l'atmosphère ainsi que leur source et de façon plus générale leurs impacts. Pour les deux campagnes de mesure, différents épisodes ont ainsi pu être caractérisés à partir de l'étude des composés à l'échelle moléculaire. Des épisodes biogéniques intenses avec ou sans influence anthropique ont été mis en évidence ainsi que l'arrivée de masses d'air vieillies sur les deux sites avec l'identification et la quantification de composés très oxygénés en phase particulaire.

Chapitre 4 : Discussions

Le carbone organique secondaire en Méditerranée

I. Le carbone organique en Méditerranée

I.1. Réactivité en phase gazeuse

I.1.a. Au Cap Corse

La caractérisation à l'échelle moléculaire des composés oxygénés par TD-GC/MS a permis de mettre en évidence un état d'oxydation avancée de la matière organique, dans le bassin méditerranéen sur des sites éloignés des sources directes de pollution. Les principaux moteurs de ces transformations chimiques sont les oxydants atmosphériques (cf. Chapitre 1). Parmi eux, le radical hydroxyle conduit à la formation de composés secondaires ainsi qu'à la formation d'ozone qui présente des concentrations élevées sur l'ensemble du bassin méditerranéen (cf. Chapitre 1).

Pour mieux comprendre quelles sont les espèces impliquées dans les processus de transformations chimiques atmosphériques en phase gazeuse, l'outil « réactivité d'OH » est fondamental. Par définition, la réactivité d'OH correspond au taux de perte de radicaux OH pour les réactions de premier ordre. Elle correspond à la somme des concentrations des COV ou des espèces gazeuses telles que NO_2 associées à leur constante de réactivité avec OH selon l'équation suivante :

$$k_{OH} = \sum k_{i+OH} \times X_i$$

avec $\begin{cases} k_{OH} : \text{réactivité totale OH } (s^{-1}) \\ k_{i+OH} : \text{constante de réactivité du composé i avec le radical OH } (m^3/ng/s) \\ X_i : \text{concentration du composé i } (ng/m^3) \end{cases}$

Afin d'évaluer l'exhaustivité de la mesure des COV mais aussi afin de mesurer l'importance relative dans la réactivité atmosphérique des différentes familles de COV, il est possible de déterminer la réactivité totale d'OH dite « calculée » à partir des concentrations des composés en phase gazeuse mesurés sur le terrain et leur constante de réactivité avec OH (cf. équation ci-dessus). La réactivité d'OH peut également être directement mesurée selon différentes techniques. La différence entre la réactivité d'OH mesurée et celle calculée est appelée réactivité « manquante ».

L'étude de la réactivité d'OH au Cap Corse, au cours de la campagne ChArMEx, a fait l'objet d'un travail de thèse par une équipe du LSCE (Zannoni, 2015). Une mesure de la réactivité totale d'OH par CRM (en anglais, « Comparative Reactivity Method ») (Sinha et al., 2008) a ainsi été réalisée du 16 juillet au 5 août avec un pas de temps de 10 minutes. La réactivité d'OH calculée a été déterminée par Zannoni et al. (2016b) à partir des concentrations des différents COV répertoriés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Composés utilisés pour la détermination de la réactivité d'OH calculée (adapté de Zannoni (2015))

Familles	Composés
COVA (44)	méthane, éthane, propane, n-butane, n-pentane, n-hexane, n-octane, n-nonane, n-undecane, n-dodecane, cyclohexane 2-méthylpropane, 2-méthylpentane, 2-méthylhexane, 2,2-diméthylpropane, 2,2-diméthylbutane, 2,2-diméthylpentane, 2,4-diméthylpentane, 2,2,3-triméthylbutane, 2,2,4-triméthylpentane, 2,3,4-triméthylpentane, éthylène, propylène, 1-butène, 2-méthylpropène, 2-méthyl-2-butène, 3-méthyl-1-butène, 1,3-butadiène, trans-2-butène, cis-2-butène, 1-pentène, trans-2-pentène, cis-2-pentène, hexène, benzène, toluène, éthylbenzène, styrène, m-xylène, o-xylène, p-xylène, acétylène, 1-butyne, acétonitrile
COVB (7)	isoprène, α-pinène, β-pinène, limonène, α-terpinène, γ-terpinène, camphène
COVO (15)	formaldéhyde, acétaldéhyde, méthanol, acétone, méthacroléine, méthyl vinyl cétone, éthyl vinyl cétone, 2-butanone, nopinone, méthylglyoxal, acide formique, acide acétique, acide propanoïque, acide butanoïque, pinonaldéhyde
Autres	NO, NO_2, CO

Ainsi, afin de compléter la spéciation des COV utilisés en entrée du calcul de la réactivité d'OH, la réactivité d'OH calculée a été déterminée dans le cadre de ce travail de thèse pour les composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS présents en phase gazeuse. Les constantes de réactivité k_{i+OH} de la plupart de ces COV n'ayant jamais été mesurées expérimentalement, elles ont été estimées à 298 K à partir du modèle en ligne GECKO-A (Generator for Explicit Chemistry and Kinetics of Organics in the Atmosphere) (http://geckoa.lisa.u-pec.fr/generateur_form.php) (Aumont et al., 2005). Ce modèle basé sur le développement de chemins réactionnels explicites s'appuie sur les propriétés structure/activité des molécules pour la détermination de différents paramètres physico-chimiques (Modèles SAR utilisés pour la détermination des constantes k_{i+OH} :Atkinson et al., 1999; Kwok et Atkinson, 1995; Peeters et al., 1997). Seules les constantes de réaction pour les composés aromatiques sont issues de données expérimentales obtenues à partir de la bibliothèque en ligne du NIST (http://kinetics.nist.gov/) (Manion et al., 2015). Aucune donnée expérimentale n'étant disponible dans le cas de l'acide mandélique, ce composé n'a pas pu être considéré dans le calcul de la réactivité d'OH. L'ensemble des constantes utilisées pour les composés quantifiés par TD-GC/MS sont répertoriées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Constantes k_{i+OH} utilisées pour la détermination de la réactivité d'OH calculée à partir des données quantifiées par TD-GC/MS

* Composés non pris en compte lors de la comparaison avec Zannoni et al. (2016b) (cf. courbe rose, Figure 1)

Nom du composé	k_{i+OH} (cm^3/molécule/s) (à 298 K)	Références
Aldéhydes		
Propanal	1,9 x10^{-11}	GECKO-A
Butanal	2,4 x10^{-11}	GECKO-A
Pentanal	2,8 x10^{-11}	GECKO-A
Hexanal	3,3 x10^{-11}	GECKO-A
Heptanal	3,0 x10^{-11}	GECKO-A
Décanal	3,1 x10^{-11}	GECKO-A
Acroléine	2,0 x10^{-11}	GECKO-A
Méthacroléine*	2,9 x10^{-11}	GECKO-A
Benzaldéhyde	1,2 x10^{-11}	Bernard et al., 2013
m-Tolualdéhyde	2,1 x10^{-11}	Clifford et al., 2005
Cétones		
2-Butanone*	1,2 x10^{-12}	GECKO-A
2-Hexanone	9,1 x10^{-12}	GECKO-A
Méthyl Vinyl Cétone*	2,0 x10^{-11}	GECKO-A
Nopinone*	1,3 x10^{-11}	GECKO-A
Cyclohexanone	5,2 x10^{-12}	GECKO-A
Diméthylglyoxal	2,4 x10^{-13}	GECKO-A
Céto-Aldéhydes		
Méthylglyoxal*	1,5 x10^{-11}	GECKO-A
4-Oxopentanal	2,2 x10^{-11}	GECKO-A
Acides Carboxyliques		
Acide Propanoïque*	1,2 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Pentanoïque	3,7 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Hexanoïque	5,1 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Heptanoïque	6,5 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Tridécanoïque	1,5 x10^{-11}	GECKO-A
Acide Tétradécanoïque	1,6 x10^{-11}	GECKO-A
Acide Pentadécanoïque	1,8 x10^{-11}	GECKO-A
Acide 3-Éthylbutyrique	5,2 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 2-Propénoïque	7,1 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Méthacrylique	1,4 x10^{-11}	GECKO-A
Céto-Acide		
Acide Glyoxilique	2,1 x10^{-11}	GECKO-A
Acide Lévulinique	2,0 x10^{-12}	GECKO-A
Hydroxy-Acide		
Acide Glycolique	2,2 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 2-Hydroxy-2-méthylpropanoïque	1,5 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 3-HydroxypropanoÏque	5,9 x10^{-12}	GECKO-A
Tri-Hydroxylés		
Glycérol	7,7 x10^{-11}	GECKO-A

La Figure 79 présente les évolutions temporelles au cours de la campagne ChArMEx de la réactivité totale d'OH mesurée par CRM (données LSCE) (ligne noire) et de la réactivité d'OH calculée (ligne bleue) par Zannoni et al. (2016b), toutes les deux moyennées sur le pas de temps des prélèvements réalisés pour l'analyse par TD-GC/MS. Sur cette même figure est également représentée l'évolution temporelle de la réactivité calculée par Zannoni et al. (2016b) complétée par la réactivité d'OH calculée à partir du jeu de données déterminé par TD-GC/MS, issu de ce travail de thèse (ligne rose). Les espèces déjà prises en compte dans le calcul de la réactivité d'OH par Zannoni et al. (2016b) ont été retirées de la liste des composés quantifiés par TD-GC/MS afin de ne pas les comptabiliser deux fois.

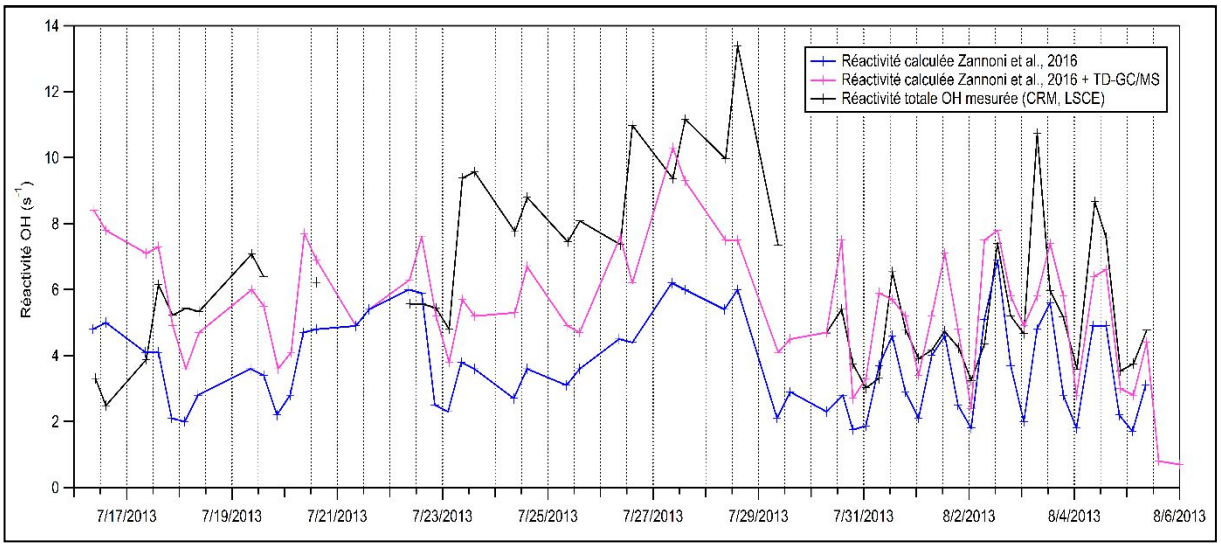


Figure 79 : Comparaison entre la réactivité totale d'OH mesurée par CRM (données LSCE), la réactivité d'OH calculée par Zannoni et al. (2016b) et celle calculée en tenant également compte du jeu de données généré par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, pendant l'été 2013

La réactivité d'OH maximale mesurée par CRM sur site pour un pas de temps de 10 minutes atteint 22 s^{-1} (17 s^{-1} pour une moyenne de 3 h) dans l'après-midi du 28 juillet avec une moyenne sur l'ensemble de la campagne égale à 5 s^{-1} (Zannoni, 2015). Les valeurs maximales sont atteintes sur la fin de la campagne du 26 au 28 juillet et du 2 au 3 août, correspondant à des émissions locales de composés biogéniques plus intenses.

Une étude de la réactivité d'OH dans le bassin méditerranéen, en 2008, détermine une réactivité moyenne similaire (6,3 ±6,6 s^{-1}) sur un site en Espagne lorsque celui-ci est préférentiellement impacté par des masses d'air marines (Sinha et al., 2012). Dans cette étude, il a été montré que la réactivité d'OH mesurée est fortement dépendante de l'origine des masses d'air. Ainsi, les masses d'air provenant du nord-ouest (Huelva, site industriel) et celles provenant du nord-est (Madrid, Séville – masses d'air continentales) sont caractérisées par des mesures de réactivité d'OH de 2 à 5 fois supérieures (13,8 ± 4,4 s^{-1} et 31,4 ± 4,5 s^{-1} respectivement) à celles observées pour les masses d'air marines. Dans cette étude, les masses d'air proches des sources de pollution présentent ainsi une réactivité d'OH plus importante que celles issues d'un environnement moins anthropisé. Il est tout de même important de noter que,

même loin des sources, une masse d'air présente une réactivité résiduelle : les processus de transformations chimiques continuent via notamment les réactions avec le radical hydroxyle, contribuant ainsi au vieillissement de la masse d'air.

La réactivité d'OH calculée par Zannoni et al. (2016b) (courbe bleue sur la Figure 79) varie entre 0,6 et 11 s^{-1} avec une moyenne à 3 s^{-1}. On observe alors que ces valeurs sont insuffisantes pour expliquer les mesures obtenues par CRM (Figure 79). Dans ces conditions, au cours de la journée, les COV biogéniques permettent d'expliquer à eux seuls 45 % de la réactivité d'OH calculée alors qu'ils ne représentent que 5 % de la concentration totale des COV pour la même période. Les COVO expliquent, quant à eux, 19 % de la réactivité d'OH au cours de la journée et 27 % au cours de la nuit (Zannoni et al., 2016b).

La comparaison entre les réactivités mesurée et calculée (courbes bleu et noire sur la Figure 77) rend compte d'un bon accord sur la période du 31 juillet au 5 août 2013. Les valeurs maximales de réactivité manquante (en moyenne 56% de la réactivité mesurée) sont observées entre le 23 et le 30 juillet (Zannoni, 2015; Zannoni et al., 2016b). La réactivité manquante d'OH peut être due à des composés non mesurés émis de façon primaire ou formés de façon secondaire ou les deux (Di Carlo et al., 2004; Dolgorouky et al., 2012; Edwards et al., 2013; Hansen et al., 2014b; Kaiser et al., 2016; Nölscher et al., 2013). Zannoni et al. (2016b) avancent l'hypothèse que la réactivité manquante peut être expliquée au Cap Corse par un mélange de composés primaires émis non mesurés comme les monoterpènes, de composés issus de l'oxydation de précurseurs biogéniques et de composés issus de l'oxydation de précurseurs d'origine inconnue. Pour les composés primaires non oxygénés et non mesurés, une valeur maximum pour la réactivité d'OH de 2,3 s^{-1} a pu être estimée.

Les évolutions temporelles de la réactivité mesurée d'OH et de celle calculée intégrant les données TD-GC/MS sont en bon accord (R^2 = 0,70 ; y = 1,04) (Figure 79). En tenant compte des incertitudes de mesure sur chaque paramètre, les informations apportées par le jeu de données de ce travail permettent d'expliquer une partie de la réactivité manquante au cours de la campagne ChArMEx. La réactivité d'OH déterminée pour les composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS permet d'expliquer en moyenne 2,1 s^{-1} de la réactivité manquante (entre 0,6 et 4,7 s^{-1} sur l'ensemble de la campagne) soit 38 % en moyenne de la réactivité mesurée par CRM. L'ajout des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS a ainsi permis d'expliquer une partie de la réactivité manquante au Cap Corse notamment pour la période du 23 au 30 juillet pour laquelle les plus grandes différences étaient observées (diminution de la réactivité manquante de 56 % à 34 % de la réactivité mesurée sur cette période). La caractérisation des composés quantifiés par TD-GC/MS en phase gazeuse est ainsi essentielle pour mieux appréhender les processus chimiques atmosphériques.

Afin d'étendre les enseignements aux COV fortement oxydés, la Figure 80 présente la réactivité d'OH calculée, déterminée à partir de l'ensemble des composés quantifiés en phase gazeuse par TD-GC/MS

au cours de la campagne ChArMEx (cf Chapitre 3, Tableau 20 et Tableau 23). A noter, toutefois que les concentrations de glyoxal n'ont pas été prises en compte pour ce calcul, l'exercice d'inter-comparaison ayant mis en évidence des discordances avec les mesures réalisées par les autres équipes.

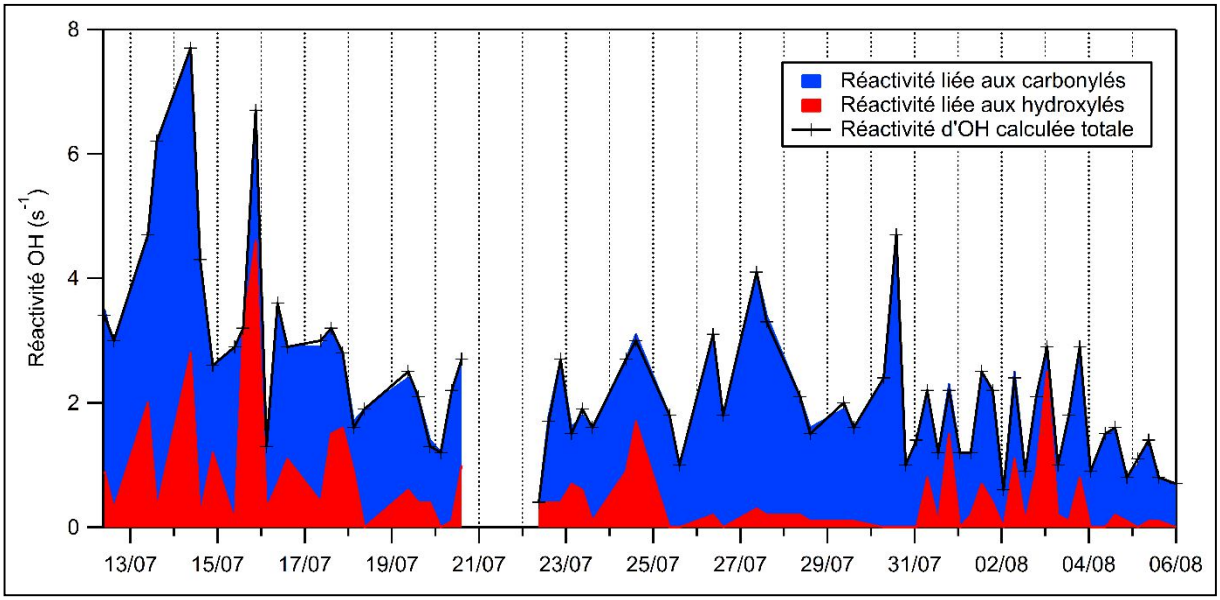


Figure 80 : Réactivité d'OH calculée à partir des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS en phase gazeuse au cours de la campagne ChArMEx, Cap, Corse, Été 2013

Les COVO en phase gazeuse quantifiés par TD-GC/MS permettent d'expliquer entre 0,4 et 8,2 s^{-1} de la réactivité d'OH au Cap Corse pendant l'Été 2013 avec une moyenne à 2,5 s^{-1}. Les composés carbonylés contribuent en moyenne à près de 80 % de la réactivité d'OH pour l'ensemble des COVO. Ceci s'explique notamment par des concentrations en phase gazeuse plus importantes pour ces composés que pour les composés hydroxylés ou les acides carboxyliques et par des constantes de réaction avec le radical OH supérieures d'un ordre de grandeur.

La période du 13 au 15 juillet présente une augmentation de la réactivité d'OH. Cette période est caractérisée par la présence de masses d'air stagnantes au-dessus de la station favorisant le vieillissement des masses d'air et donc la formation de composés oxygénés. La période du 27 au 29 juillet présente également une réactivité calculée marquée par une contribution des composés carbonylés pouvant atteindre jusqu'à 96 %. Cette période est caractérisée par l'augmentation des températures entrainant d'importantes émissions biogéniques locales. Durant ces jours, les masses d'air sont donc plus « fraiches », ce qui explique la plus forte contribution des carbonylés par rapport aux composés hydroxylés et aux acides carboxyliques sur cette période.

En outre, les composés contribuant en moyenne, le plus significativement à la réactivité d'OH sont trois aldéhydes - à savoir le pentanal (28 %), le 4-oxopentanal (14 %), le décanal (12 %) - ainsi qu'un composé tri-hydroxylé - le glycérol (15 %). Pour expliquer la réactivité manquante au Cap Corse, Zannoni (2015)

a modélisé l'oxydation des composés biogéniques via des processus chimiques simplifiés. Le rôle clé des aldéhydes dans les processus de réactivité avec le radical hydroxyle a été mis en évidence par cette modélisation. Les résultats obtenus avec la méthode de quantification par TD-GC/MS à l'échelle moléculaire tendent à confirmer les conclusions obtenues par le modèle.

I.1.b. Comparaison avec les mesures réalisées à l'O3HP

Les mesures de réactivité totale d'OH par CRM pour la campagne de Canopée 2012 n'ont pas été réalisées. La discussion est donc forcément plus limitée mais des enseignements peuvent être tirés du calcul de la réactivité d'OH.

La même méthode que celle utilisée pour la campagne ChArMEx a été employée pour déterminer les constantes de réaction avec le radical hydroxyle pour les composés quantifiés par TD-GC/MS (voir le paragraphe correspondant p.202). Trois composés (acide mandélique, acide benzoïque et acide 4-hydroxybenzoïque) n'ont pu être inclus dans le calcul de la réactivité totale, aucune donnée expérimentale n'étant disponible pour leur constante de réaction avec OH. Le Tableau 24 récapitule les constantes utilisées k_{i+OH} pour le calcul de réactivité d'OH pour les composés quantifiés par TD-GC/MS.

Tableau 24 : Constantes k_{i+OH} utilisées pour la détermination de la réactivité d'OH calculée à partir des données quantifiées par TD-GC/MS

Nom du composé	k_{i+OH} (cm^3/molécule/s) (à 298 K)	Références
Aldéhydes		
Propanal	1,9 x10^{-11}	GECKO-A
Butanal	2,4 x10^{-11}	GECKO-A
Pentanal	2,8 x10^{-11}	GECKO-A
Heptanal	3,0 x10^{-11}	GECKO-A
Octanal	2,8 x10^{-11}	GECKO-A
Nonanal	3,0 x10^{-11}	GECKO-A
Décanal	3,1 x10^{-11}	GECKO-A
Dodécanal	3,4 x10^{-11}	GECKO-A
Acroléine	2,0 x10^{-11}	GECKO-A
Méthacroléine	2,9 x10^{-11}	GECKO-A
Benzaldéhyde	1,2 x10^{-11}	Bernard et al., 2013
Di-Aldéhydes		
Glyoxal	1,1 x10^{-11}	GECKO-A
2-Méthylpropanedial	4,3 x10^{-11}	GECKO-A
Cétones		
2-Butanone	1,2 x10^{-12}	GECKO-A
2-Hexanone	9,1 x10^{-12}	GECKO-A
Méthyl Vinyl Cétone	2,0 x10^{-11}	GECKO-A
Diméthylglyoxal	2,4 x10^{-13}	GECKO-A
Hydroxyacétone	6,0 x10^{-12}	Dillon et al., 2006

Tableau 24 (suite) : Constantes k_{i+OH} utilisées pour la détermination de la réactivité d'OH calculée à partir des données quantifiées par TD-GC/MS

Nom du composé	k_{i+OH} (cm^3/molécule/s) (à 298 K)	Références
Cétones		
2-Butanone	1,2 x10^{-12}	GECKO-A
2-Hexanone	9,1 x10^{-12}	GECKO-A
Méthyl Vinyl Cétone	2,0 x10^{-11}	GECKO-A
Diméthylglyoxal	2,4 x10^{-13}	GECKO-A
Hydroxyacétone	6,0 x10^{-12}	Dillon et al., 2006
Céto-Aldéhydes		
Méthylglyoxal	1,5 x10^{-11}	GECKO-A
4-Oxopentanal	2,2 x10^{-11}	GECKO-A
Acides Carboxyliques		
Acide Butanoïque	2,5 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Pentanoïque	3,7 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Heptanoïque	6,5 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Octanoïque	8,1 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Nonanoïque	9,3 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Décanoïque	1,1 x10^{-11}	GECKO-A
Acide Undecanoïque	1,2 x10^{-11}	GECKO-A
Acide Octadécanoïque	2,2 x10^{-11}	GECKO-A
Acide 2-Méthylpropanoïque	1,7 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 3-Éthylbutyrique	5,2 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 2-Éthylhexanoïque	7,6 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 2-Propénoïque	7,1 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Méthacrylique	1,4 x10^{-11}	GECKO-A
Acides Di-Carboxyliques		
Acide Maléique	4,8 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Succinique	2,2 x10^{-12}	GECKO-A
Acide Glutarique	3,7 x10^{-12}	GECKO-A
Céto-Acide		
Acide Glyoxilique	2,1 x10^{-11}	GECKO-A
Acide Lévulinique	2,0 x10^{-12}	GECKO-A
Hydroxy-Acide		
Acide Glycolique	2,2 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 2-Hydroxy-2-méthylpropanoïque	1,5 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 3-HydroxypropanoÏque	5,9 x10^{-12}	GECKO-A
Acide 2-Hydroxy-3-méthylbutanoïque	1,1 x10^{-11}	GECKO-A
Acide 8-hydroxyoctanoïque	1,4 x10^{-11}	GECKO-A
Tri-Hydroxylés		
Glycérol	7,7 x10^{-11}	GECKO-A

La réactivité d'OH calculée à partir des composés quantifiés par PTR-MS a été réalisée dans le cadre de ce travail de thèse. Les composés et les constantes k_{i+OH} sont répertoriés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Récapitulatif des composés et des constantes k_{i+OH} pour les composés quantifiés par PTR-MS (à 10 m du sol) au cours de la campagne Canopée, mai-juin 2012

m/z	Nom du composé	k_{i+OH} (cm^3/molécule/s) (à 298 K)	Références
33	Méthanol	$1,4 \times 10^{-10}$	GECKO-A
42*	Acétonitrile	$2,0 \times 10^{-14}$	Kurylo et Knable, 1984
45	Acétaldéhyde	$1,5 \times 10^{-11}$	Sivakumaran et Crowley, 2003
59	Acétone	$1,9 \times 10^{-13}$	Atkinson et al., 1999
69	Isoprène	$1,0 \times 10^{-10}$	Zannoni, 2015
71	MACR + MVK[a]	$2,4 \times 10^{-11}$	GECKO-A
73*	2-Butanone (ou MEK)	$1,2 \times 10^{-12}$	GECKO-A
79*	Benzène	$1,3 \times 10^{-12}$	Zannoni, 2015
93*	Toluène	$5,6 \times 10^{-12}$	Zannoni, 2015
137	Monoterpènes[b]	$1,0 \times 10^{-10}$	Zannoni, 2015

* Données disponibles jusqu'au 31 mai 2012 ;

[a] Moyenne des constantes de la MACR et de la MVK ; [b] Moyenne des constantes de l'α et du β-pinène et du limonène

À partir de l'équation de la réactivité (cf. p.201), la réactivité d'OH calculée a pu être déterminée. Son évolution temporelle est présentée sur la Figure 81 en dissociant la part imputée aux composés quantifiés par PTR-MS et ceux par TD-GC/MS.

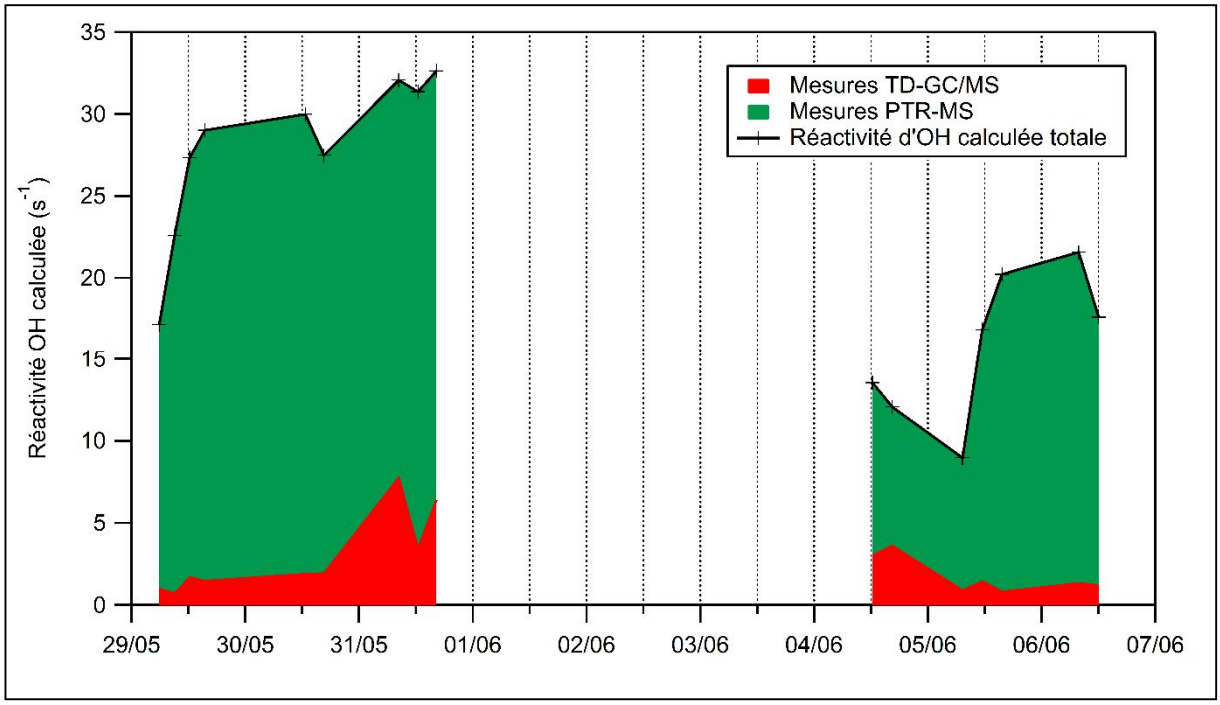


Figure 81 : Évolution temporelle de la réactivité d'OH pour les composés quantifiés par PTR-MS (données LSCE) et celle pour ceux quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne Canopée, mai-juin 2012

La réactivité d'OH calculée, dans le cadre de l'ANR Canopée, présente une moyenne égale à 22,5 s^{-1} avec un maximum à 32,6 s^{-1} atteint dans l'après-midi du 31 mai 2012. Cet après-midi est caractérisé par d'importantes concentrations d'isoprène (supérieures à 8 ppb). Les composés quantifiés par PTR-MS contribuent très largement à la réactivité d'OH calculée, avec une moyenne égale à près de 90 % sur le

site de l'O3HP. Cette large contribution est majoritairement due à un composé oxygéné : le méthanol (78 % en moyenne de la réactivité d'OH calculée totale). L'isoprène apparaît comme le deuxième contributeur à la réactivité d'OH calculée avec une moyenne égale à 36%.

Pour étendre les enseignements aux COV fortement oxydés, la Figure 82 présente la réactivité d'OH calculée déterminée à partir de l'ensemble des composés quantifiés en phase gazeuse par TD-GC/MS. La réactivité d'OH calculée varie ainsi de 0,3 à 7,7 s^{-1} avec une moyenne de 2,6 s^{-1} au cours de la campagne. En moyenne, 75 % de la réactivité d'OH calculée est expliquée par les composés carbonylés. Les valeurs maximales sont atteintes sur la période du 31 mai au 1er juin 2012. Cette période correspond à la formation de composés secondaires issus de l'oxydation de l'isoprène émis localement.

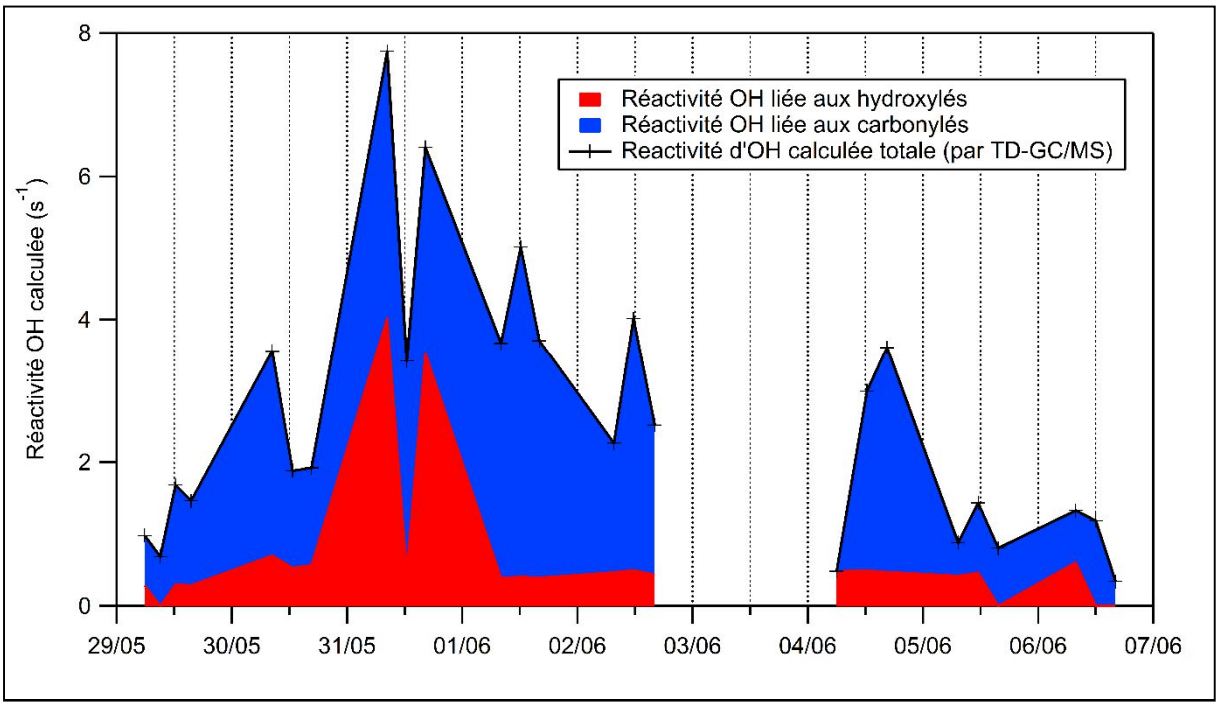


Figure 82 : Réactivité d'OH calculée à partir des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS en phase gazeuse au cours de la campagne Canopée, à l'O3HP, Mai-Juin 2012

Les composés participant majoritairement à la réactivité d'OH calculée au cours de la campagne Canopée, sont des aldéhydes notamment le pentanal (35 %), l'acroléine (34 %), le décanal (15 %), le méthylglyoxal (16 %), le 4-oxopentanal (15 %) et dans une moindre mesure le nonanal (9 %) et le propanal (8 %) ainsi qu'un di-aldéhyde, le glyoxal (10 %) et une cétone présentant une insaturation, la méthyl vinyl cétone (MVK) (30 %).

Une étude sur la réactivité d'OH menée sur le site de l'O3HP au printemps 2014, soit deux ans plus tard que le jeu de données obtenu par TD-GC/MS, a mis en évidence l'importance des composés primaires biogéniques dans les réactions avec le radical hydroxyle (Zannoni et al., 2016a). La réactivité d'OH mesurée à l'intérieur de la canopée (mesure à 2 m du sol) présente un maximum à 69 s^{-1} sur deux jours de prélèvements (moyenne à 26 s^{-1}). Les variations de la réactivité d'OH présentent un profil diurne en

corrélation avec les variations de température et de PAR. La réactivité d'OH calculée varie entre 5 et 58 s^{-1} avec une moyenne à 24 s^{-1}. L'ensemble des composés considérés (principalement des COV anthropiques et biogéniques primaires et les principaux produits d'oxydation de l'isoprène) permet ainsi d'expliquer presque l'intégralité (en moyenne 92 %) de la réactivité d'OH sur le site de l'O3HP pour le printemps 2014.

Les valeurs obtenues pour la réactivité d'OH au cours des campagnes de mesures Canopée et ChArMEx sont comparables pour les composés quantifiés par TD-GC/MS. La contribution des composés carbonylés est majoritaire pour les deux campagnes. Néanmoins, il est important de noter qu'au Cap Corse la contribution de ces composés représente presque 50 % de la réactivité totale d'OH. Dans le cas de la campagne Canopée, la mesure pour la réactivité d'OH a été réalisée en juin 2014 alors que pour les composés quantifiés par TD-GC/MS, la campagne de mesures a eu lieu deux ans plus tôt, à la même saison en juin 2012. En considérant que la réactivité totale moyenne soit similaire entre 2012 et 2014, les composés quantifiés dans le cadre de ce travail ne contribuent qu'à hauteur de 10 % de la réactivité d'OH mesurée. La contribution des composés quantifiés par TD-GC/MS à la réactivité d'OH mesurée est cohérente avec l'éloignement différent des sites de mesures par rapport aux sources directes de pollution. Dans le cas de la station des Éoliennes, les masses d'air voyagent plusieurs centaines de kilomètres au-dessus de la mer avant d'arriver sur site. Dans le cas du site de l'O3HP, la ville la plus proche est située à une dizaine de kilomètres, Marseille à une soixante ou les villes de la vallée du Rhône à moins de 100 kilomètres. Enfin, le site de l'O3HP lui même est une zone significative d'émission de COV. La station du Cap Corse est influencée par un nombre plus important de masses d'air âgées que le site de l'O3HP. En conséquence, une contribution plus grande des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS à la réactivité d'OH est observée au Cap Corse. La quantification de tels composés est donc fondamentale pour mieux appréhender le devenir du carbone organique ainsi que son impact sur la réactivité atmosphérique.

I.2. Composition à l'échelle moléculaire des PM

I.2.a. Au Cap Corse

L'ensemble des composés quantifiés par TD-GC/MS sont répertoriés dans le Tableau 20 du Chapitre 3. L'évolution temporelle de la somme totale des particules quantifiées par TD-GC/MS, au cours de la campagne ChArMEx au Cap Corse pendant l'été 2013, est présentée sur la Figure 83 (ligne noire). Cette somme a été calculée en tenant compte des composés notés « <LQ » dans le tableau et pour lesquels une valeur de LQ/2 a été attribuée. La valeur de la LQ dépend de l'étalon externe utilisé pour la quantification et du volume de prélèvement.

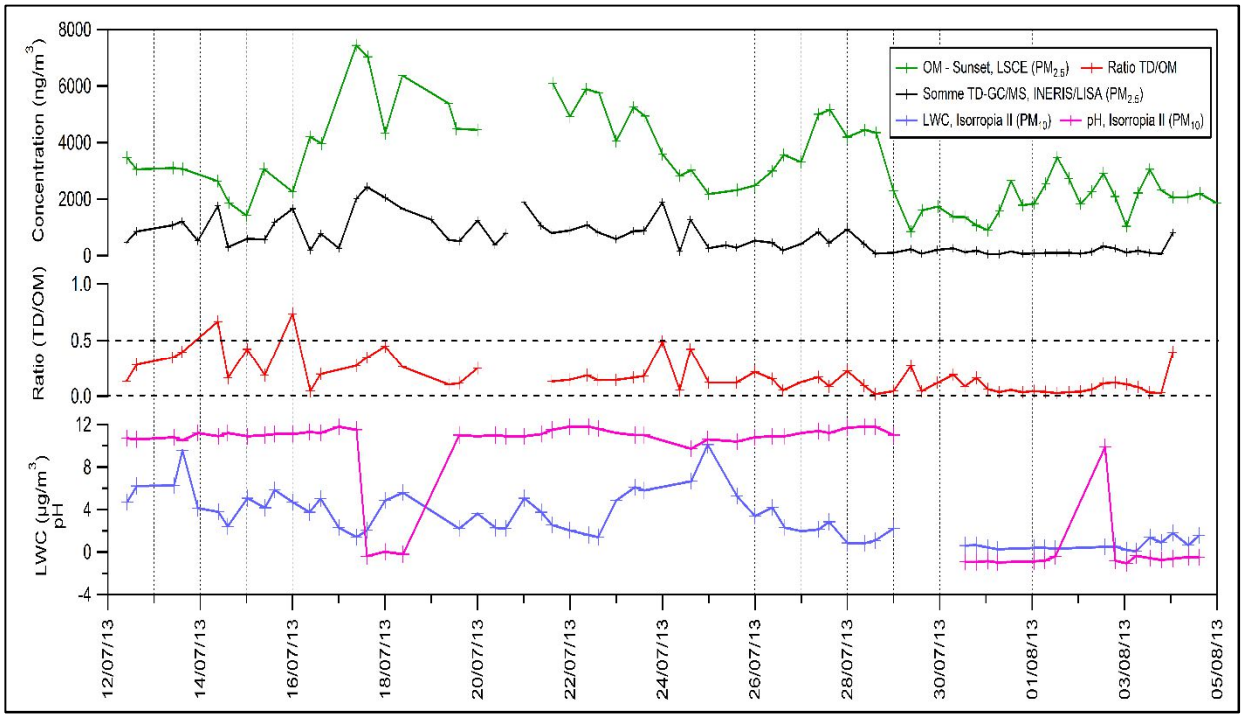


Figure 83 : Evolutions temporelles (heures UTC) de la matière organique (OM) dans les $PM_{2,5}$ (mesures Sunset, données LSCE), de la somme totale des $PM_{2,5}$ quantifiées par TD-GC/MS, du ratio de ces deux mesures et de la quantité d'eau (LWC) dans les PM_{10} au cours de la campagne ChArMEx au Cap Corse pendant l'été 2013.

La somme des composés mesurés en phase particulaire par TD-GC/MS représente sur l'ensemble de la campagne en moyenne 633 ng/m^3 avec un minimum enregistré à 54 ng/m^3 et un maximum à 2,4 µg/m^3 au cours de la journée du 17 juillet 2013. Comme présenté dans le Chapitre 3, cette journée et plus généralement la période du 17 au 19 juillet correspond à des masses d'air stagnantes au-dessus de la station qui, associées à la forte photochimie de la zone, favorisent la formation de composés plus oxygénés.

- Comparaison avec l'OM

La mesure obtenue par TD-GC/MS est comparée, dans un premier temps, avec la matière organique particulaire (OM). Celle-ci est calculée à partir de la concentration en carbone organique (OC) déterminée par mesure thermo-optique (nommée « Sunset » sur le graphique). Le ratio entre le carbone organique (OC) et la matière organique (OM) pour la station des éoliennes au Cap Corse a été fixé à 1,9 à partir de l'étude de Turpin et Lim (2001) qui estiment que ce ratio est adapté à l'étude de l'aérosol âgé en zone rurale (le ratio OM/OC varie entre 1,6 pour un aérosol urbain et 2,1 pour les stations de fond).

L'évolution temporelle de la somme totale des PM par TD-GC/MS suit celle de l'OM sur l'ensemble de la campagne ChArMEx. En moyenne, 18 % de l'OM ont pu être quantifiés par TD-GC/MS. Du 12 au 29 juillet, les composés oxygénés mesurés par TD-GC/MS représentent en moyenne plus de 20 % de l'OM alors que sur la fin de la campagne, du 29 juillet au 4 août, ces mêmes composés représentent en concentration moins de 10 % de celle de l'OM. Cette différence significative entre ces deux périodes met en évidence des modifications dans les processus chimiques au-dessus de la station des éoliennes à Ersa, conduisant, sur la dernière période de la campagne, à la formation de composés autres que ceux détectés et quantifiés par TD-GC/MS tels que des oligomères ou des organosulfates.

Un des facteurs déterminant ayant un rôle sur la formation des composés en phase particulaire est celui de la quantité d'eau présente. Pour tenter de faire le lien entre l'influence de la phase aqueuse et la diminution du ratio entre les composés quantifiés par TD-GC/MS et la matière organique totale sur cette fin de campagne, le modèle Isorropia II (http://isorropia.eas.gatech.edu/index.php) (Fountoukis et Nenes, 2007) a été utilisé pour déterminer la quantité d'eau présente (notée LWC pour « Liquid Water Content » sur la Figure 83). Les données d'entrée utilisées sont celles obtenues par la mesure du PILS-IC dans la fraction PM_{10} (données LSCE). À partir des concentrations des différentes espèces ioniques (Na^+, SO_4^{2-}, NH_4^+, NO_3^-, Cl^-, Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}), Isorropia II permet d'estimer la quantité d'eau présente en phase particulaire associée à la fraction inorganique de l'aérosol, la quantité d'eau pouvant être associée à la fraction organique est négligée dans cette approche. Le modèle a été utilisé en mode « reverse » (ou système ouvert) pour un aérosol métastable. Pour la période à partir du 29 juillet, la quantité d'eau en phase particulaire est très faible voire nulle (aérosol solide uniquement). Cette période correspond également à l'émission d'importantes quantités de COV biogéniques émis localement. Zhang et al. (2011a) ont mis en évidence, lors d'expérience en chambre de simulation, la formation favorisée de l'acide 2-méthyglycérique et des oligoesters correspondants pour de faibles conditions d'humidité (RH entre 15 et 40 %). La formation du 2-MGA est largement favorisée en condition de fort NO_x. Dans le cas de la campagne ChArMEx, l'augmentation de la concentration du 2-MGA n'est pas significative sur la fin de la campagne et les mesures de NO_x à la station du Cap Corse sont en moyenne égales à 0,7 ppb. Au vu de ces observations, il est envisageable que le 2-MGA soit formé à proximité des sources de trafic

(principales émettrices de NO_x) et qu'il voyage jusqu'à la station où les conditions d'humidité permettent alors la formation des oligoesters correspondants.

En outre, le pH a également pu être déterminé par le modèle Isorropia II (lié uniquement à la fraction inorganique de l'aérosol) (Figure 83). Si sur la majeure partie de la campagne, le pH modélisé est compris entre 10 et 12, les journées du 26, 30 et 31 juillet enregistrent un pH proche de 0. Or les conditions acides favorisent la formation de différents types de composés à savoir les 2-méthyl tétrols (Surratt et al., 2007) et les oligomères ou les organosulfates (Iinuma et al., 2004, 2007a, 2007b; Tolocka et al., 2004). Au cours de la campagne ChArMEx, les concentrations des traceurs de l'isoprène, les 2-méthyl-tétrols (Données LCE-LGGE, Figure 75, Chapitre 3) présentent effectivement une augmentation sur la fin de la campagne à partir du 27 juillet avec un pic le 29 juillet et le 5 août.

L'observation de la présence d'une faible LWC et de conditions acides en phase particulaire sur cette fin de campagne renforce la possibilité que les composés non quantifiés par TD-GC/MS soient effectivement des oligomères, des oligoesters ou encore des organosulfates. L'analyse des filtres restant est indispensable pour apporter les éléments de réponse manquants.

- Fraction soluble

Certains des composés quantifiés par TD-GC/MS notamment les acides carboxyliques sont susceptibles d'être solubles en phase aqueuse. Pour permettre la comparaison entre les mesures par TD-GC/MS et celles de WSOC (en anglais, « Water Soluble Organic Carbon ») réalisées par PILS-TOC (LSCE), une somme totale a été calculée en ne sélectionnant que les composés solubles en phase aqueuse présentant une constante de Henry H_A supérieure à 10^4 M/atm (Figure 84).

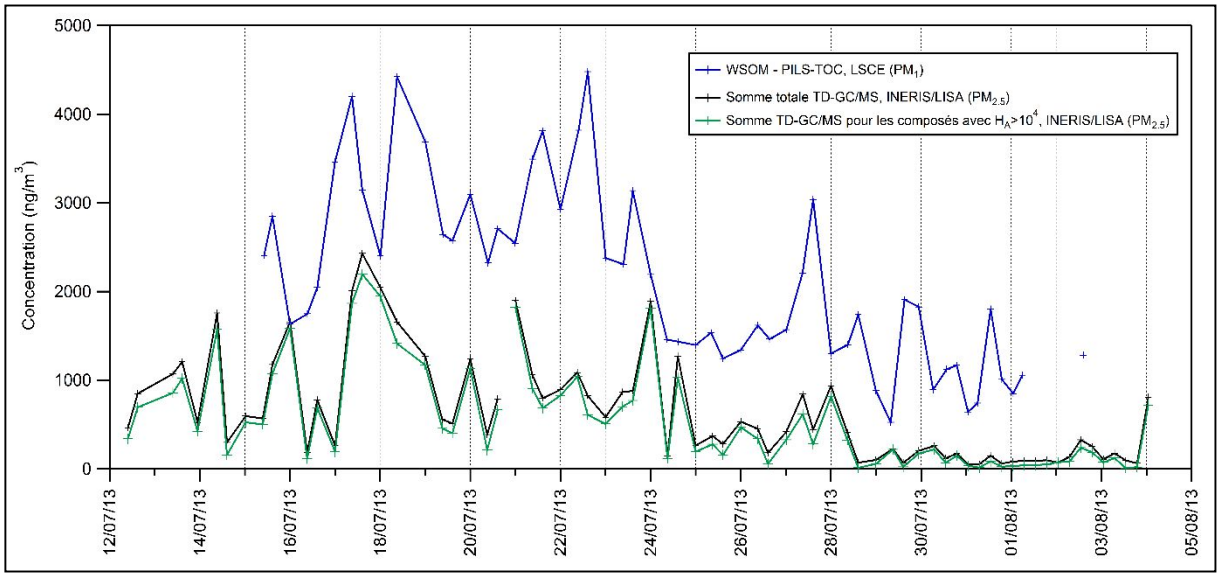


Figure 84 : Evolutions temporelles (heures UTC), au cours de la campagne ChArMEx au Cap Corse pendant l'été 2013, de la matière organique particulaire soluble (WSOM) (mesures PILS-TOC, données LSCE) dans les PM_1, de la somme totale des $PM_{2,5}$ quantifiées par TD-GC/MS et de la somme des $PM_{2,5}$ quantifiées par TD-GC/MS pour les composés dont la constante de Henry (H_A) est supérieure à 10^4.

Pour chaque composé présent en phase particulaire et quantifié par TD-GC/MS (voir Tableau 20, Chapitre 3), au cours de la campagne ChArMEx, la constante de Henry a été déterminée à partir du modèle GECKO-A (http://geckoa.lisa.u-pec.fr/generateur_form.php) (Aumont et al., 2005) (SAR GROMHE, Raventos-Duran et al., 2010). Au final, aucun aldéhyde ni aucune cétone n'ont été retenus dans le calcul de la somme totale. Pour deux des acides carboxyliques, la MBTCA et l'acide 3-hydroxy-4,4-diméthylglutarique, la détermination des constantes de Henry H_A conduit à une valeur *a priori* étonnante (égale à 1) comparée à celle de composés similaires (2,1 $x10^8$ pour l'acide malique par exemple). Les deux composés en question n'ont donc pas été pris en compte dans le calcul final. Au total, 39 composés sur 65 initialement ont été utilisés pour la détermination de la somme par TD-GC/MS pour les composés dont la constante de Henry est supérieure à 10^4.

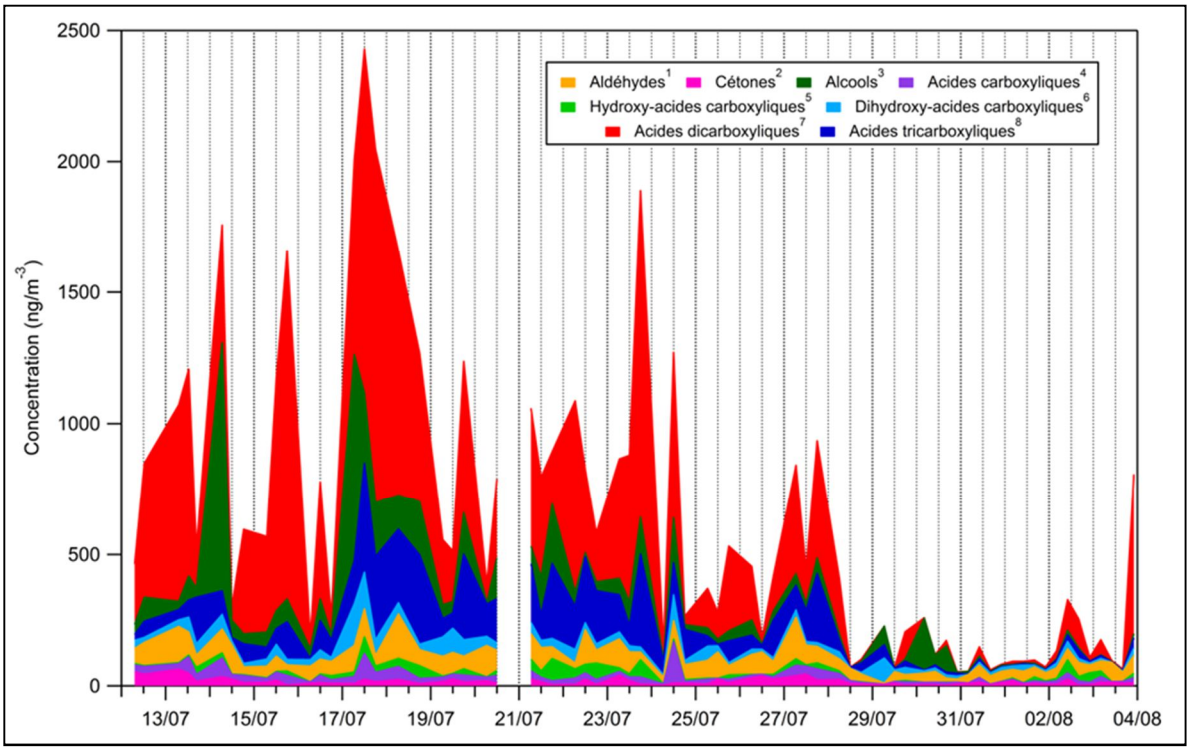
La comparaison des évolutions temporelles de la somme totale des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS (courbe noire) et celle ne tenant compte que des composés dont la constante de Henry est supérieure à 10^4 M/atm (courbe verte) sont très similaires (Figure 84). En moyenne, au cours de la campagne, les composés solubles représentent 72 % de la concentration totale pour les composés quantifiés dans le cadre de ce travail de thèse. Malgré le nombre important de composés non pris en compte pour la détermination de la courbe verte, la différence avec la courbe noire correspondant à la somme totale mesurée par TD-GC/MS est très faible. Les concentrations en phase particulaire sont principalement dominées par les acides di-carboxyliques, tous solubles et donc à la constante de Henry supérieure à 10^4.

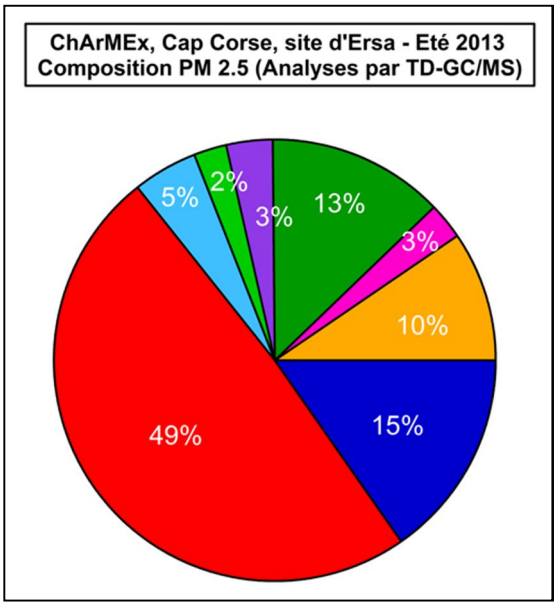
La quantification de la matière organique particulaire soluble (WSOM en anglais « Water Soluble Organic Matter ») a été réalisée dans la fraction PM_1. Bien que les mesures de WSOM et celles de l'analyse par TD-GC/MS n'aient pas été réalisées dans la même fraction de PM, les évolutions temporelles présentent globalement la même tendance avec des concentrations plus importantes du 17 au 23 juillet et plus basses pour la suite de la campagne (Figure 84).

- Composition à l'échelle moléculaire

À l'échelle moléculaire, la composition moyenne de la phase particulaire ainsi que l'évolution au cours de la campagne sont présentées sur la Figure 85.

Pour les composés ainsi quantifiés par TD-GC/MS, près de la moitié de la concentration totale est due à la présence d'acides di-carboxyliques. L'évolution de la somme totale de la concentration des composés en phase particulaire corrèle avec celles des acides di-carboxyliques ($y=1,7$; $R^2=0,84$; $n=72$) mettant en évidence l'importance de ces composés dans leur propension à participer à la masse d'AOS finale. Les acides tri-carboxyliques représentent la deuxième catégorie (15 %) suivie des alcools (13 %) et des aldéhydes (10 %). La présence de tels composés en phase particulaire confirme l'échantillonnage d'un aérosol âgé au-dessus de la station des Éoliennes d'Ersa durant la campagne ChArMEx.





1 Aldéhydes dont 1 di-aldéhyde et 1 céto-aldéhyde

2 Cétones dont 1 di-cétone

3 Alcools : di, tri ou tétra hydroxylés et un di-hydroxy cétone

4 Acides carboxyliques et céto-acides carboxyliques

5 Hydroxy-acides carboxyliques

6 Dihydroxy-acides carboxyliques et un céto-dihydroxy-acide carboxylique

7 Acides di-carboxyliques et céto-diacides

8 Acides tricarboxyliques et 1 hydroxy-di-acide carboxylique et 1 hydroxy-tri-acide carboxylique

Figure 85 : Composition de l'aérosol organique au Cap Corse au cours de la campagne ChArMEx déterminée à partir des données TD-GC/MS à l'échelle moléculaire

(Haut) Évolution sur l'ensemble de la campagne ; (Ci-contre) Composition moyenne

Sur l'ensemble de la campagne, les acides di-carboxyliques sont présents en concentration importante du 13 au 28 juillet (441 ng soit 51 % du total). Après le 29 juillet, la contribution de ces composés à la masse totale d'aérosol est significativement réduite, passant à 30 %. La fin de campagne est marquée par des émissions locales plus intenses avec l'observation de variations diurnes caractéristiques des composés biogéniques. Ces émissions locales sont ainsi à l'origine de masses d'air plus « fraîches ». L'aérosol présent alors au-dessus de la station est moins oxygéné et composé principalement d'espèces monofonctionnelles.

À l'échelle moléculaire, les acides organiques constituent ainsi une classe majeure des composants de l'aérosol organique. Les mécanismes connus en phase gazeuse, conduisant à leur formation, sont restreints à l'ozonolyse des alcènes ou encore aux réactions entre les aldéhydes et le radical hydroperoxyle HO_2. Ainsi peu de processus connus conduisent à leur formation notamment dans de telles quantités. L'identification de nombreux acides di-carboxyliques en phase particulaire implique l'existence de mécanismes inconnus en phase gazeuse ou plus probablement, en phase particulaire. Ces mécanismes nécessairement manquants dans les modèles semi-explicites de contribution de groupe gênent considérablement leur capacité à représenter de façon fiable la formation d'AOS.

I.2.b. Comparaison avec les mesures réalisées à l'O3HP

Les prélèvements réalisés à l'O3HP ont permis la détermination de la concentration massique totale des $PM_{2,5}$ par mesures TEOM, la quantification de la fraction de carbone organique dans les $PM_{2,5}$ par mesure thermo-optique et la caractérisation à l'échelle moléculaire des composés oxygénés par analyse TD-GC/MS avec dérivatisation dans les $PM_{2,5}$. L'ensemble de ces paramètres sont représentés sur la Figure 86.

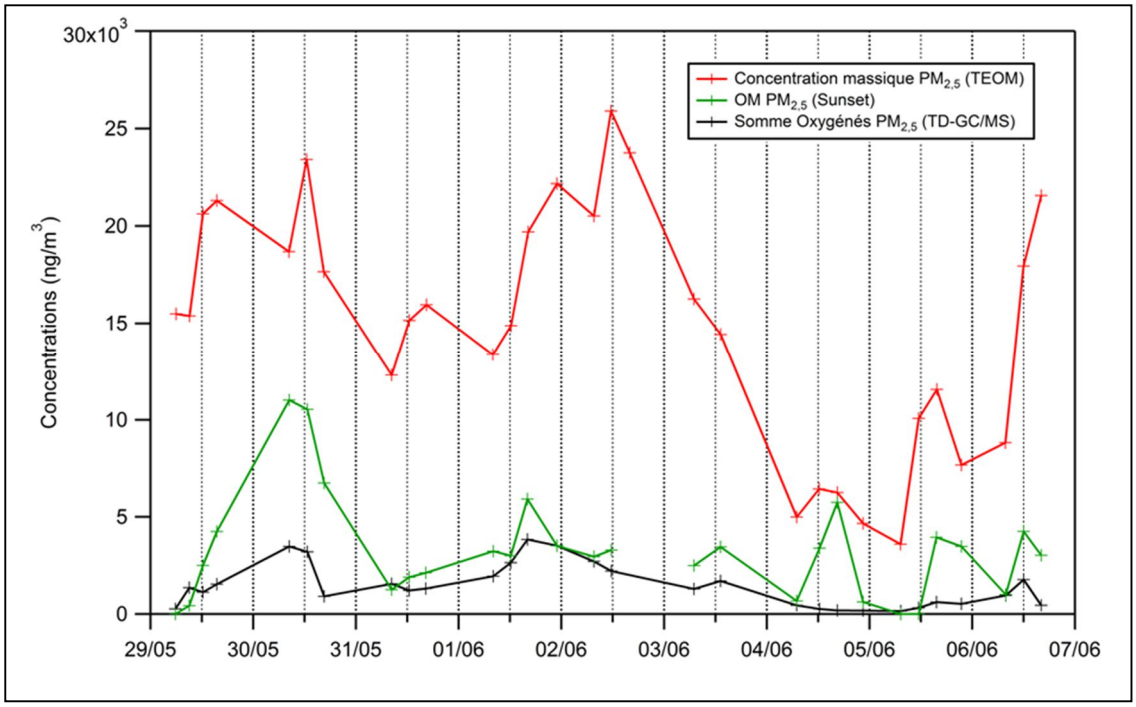
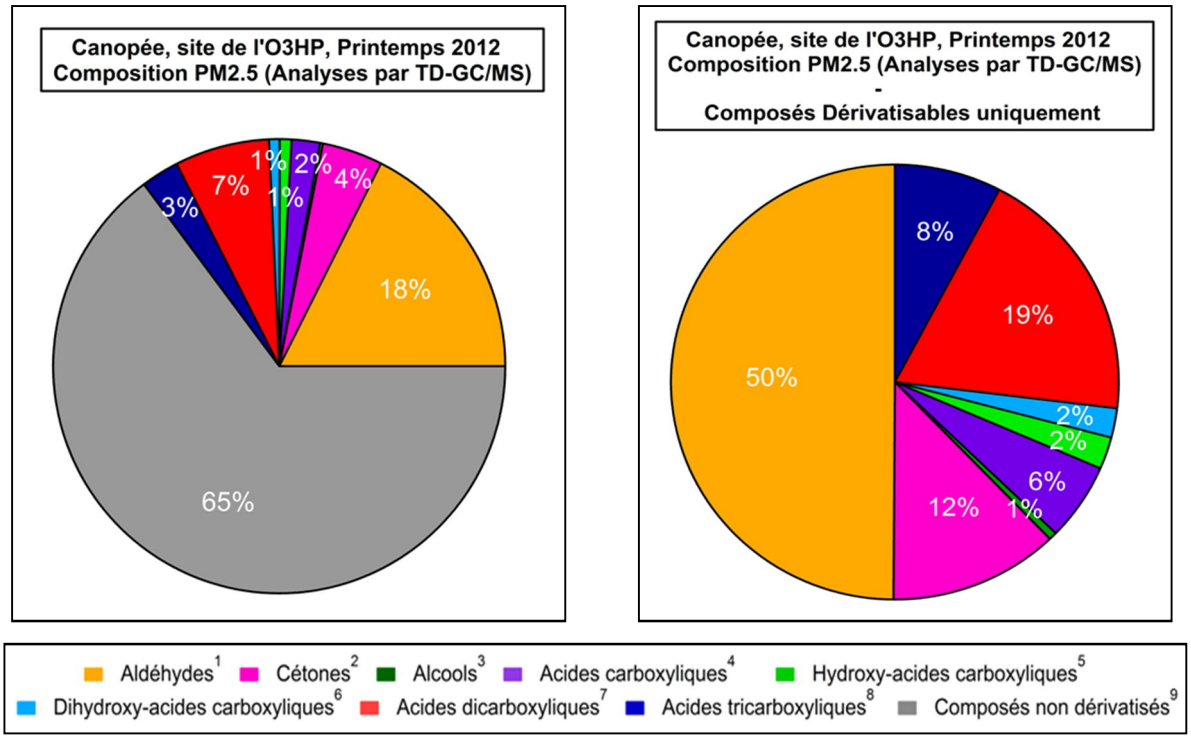


Figure 86 : Évolutions temporelles (UTC) de la concentration massique des $PM_{2,5}$ (mesures TEOM), de la concentration de la matière organique (OM) (analyses Sunset) et de la somme de tous les composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS en phase particulaire sur le site de l'O3HP au cours de la campagne Canopée en Mai-Juin 2012

Les évolutions temporelles présentent globalement la même tendance avec des concentrations plus élevées du 29 mai au 4 juin et des concentrations plus basses après le 4 juin. La matière organique a été déterminée à partir de la mesure du carbone organique (OC) multipliée par un facteur de 1,9 caractéristique des zones rurales. Les concentrations d'OM atteignent leur maximum le 30 mai avec une

valeur égale à 11 µg/m³ pour une moyenne de 3 µg/m³ au cours de la campagne. La matière organique représente ainsi en moyenne 26 % des $PM_{2,5}$ avec un maximum à 92 % au cours de la campagne Canopée. Dans le cadre du précédent travail de thèse, Rossignol et al. (2016) ont relevé une valeur similaire, la fraction organique représentant en moyenne 22 % des $PM_{2,5}$ lors d'une campagne dans un champ de citrons, en Corse. Dans le cadre d'une campagne en Finlande, pendant l'été 2007, Maenhaut et al. (2008) relèvent, quant à eux, une valeur beaucoup plus élevée, la fraction organique représente alors 74 % des $PM_{2,5}$. Putaud et al. (2004), sur 4 sites de fond répartis en Europe, évaluent la part de la fraction organique à 23 % des $PM_{2,5}$.

La somme pour les composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS varie au cours de la campagne de 148 ng/m³ à 3,8 µg/m³ avec une moyenne à 1,4 µg/m³. La valeur maximale est atteinte le 1 juin dans l'après-midi. La mesure par TD-GC/MS représente en moyenne 51 % de la matière particulaire. De manière à comprendre, quels sont les composés majoritaires, la composition moyenne par famille de composés est représentée sur la Figure 87.



1 Aldéhydes dont 2 di-aldéhydes et 1 céto-aldéhyde ; 2 Cétones dont 1 di-cétone et 1 hydroxy-cétone ; 3 Alcools : tri ou tétra hydroxylés et un di-hydroxy cétone ; 4 Acides carboxyliques, céto-acides carboxyliques et 1 hydroxy-ester ; 5 Hydroxy-acides carboxyliques ; 6 Dihydroxy-acides carboxyliques et un céto-dihydroxy-acide carboxylique ; 7 Acides di-carboxyliques et céto-diacides ; 8 Acides tricarboxyliques, hydroxy-di-acides carboxyliques, 1 di-hydroxy-di-acide et 1 hydroxy-tri-acide carboxylique ; 9 Méthylfuranes

Figure 87 : Composition de l'aérosol organique à l'O3HP tenant compte de l'ensemble des composés quantifiés par TD-GC/MS (gauche) et uniquement des composés oxygénés (droite) au cours de la campagne Canopée

Il apparaît ainsi très clairement sur le graphique de gauche que les composés non dérivatisés, à savoir le 2-méthylfurane et le 3-méthylfurane, sont très fortement représentés avec 65 % de la concentration totale des composés mesurés en phase particulaire. Comme expliqué dans le précédent chapitre, ces produits sont issus en partie de l'oxydation de l'isoprène d'où leur importante contribution. La deuxième classe contribuant à la fraction oxygénée sur le site de l'O3HP sont les aldéhydes avec 18 % de la concentration totale. Les acides di-carboxyliques sont également présents avec une contribution s'élevant à 7 % et les cétones à 4 %.

La Figure 88 permet de rendre compte de l'évolution temporelle des concentrations pour les différentes familles au cours de la campagne Canopée. Seules les classes de composés dérivatisés ont été représentées.

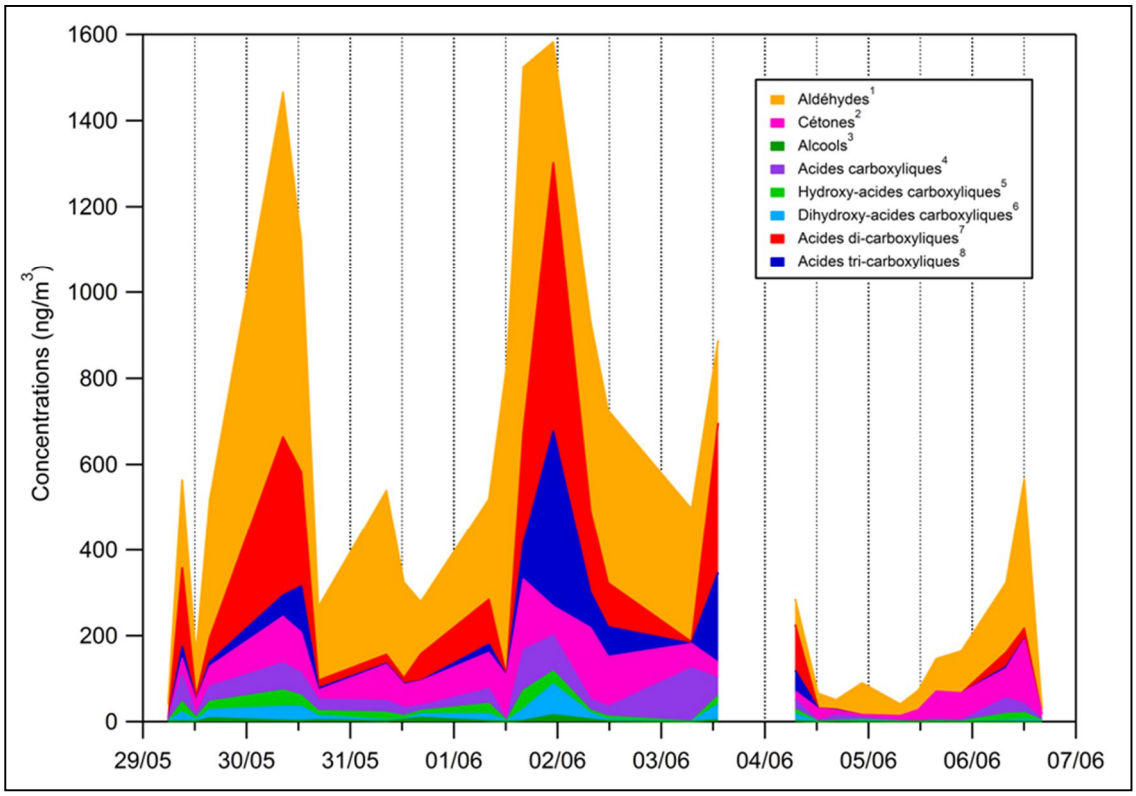


Figure 88 : Évolution de la concentration des composés oxygénés quantifiés par TD-GC/MS regroupés par famille chimique au cours de la campagne Canopée à l'O3HP en Mai-Juin 2012

Les aldéhydes, et les cétones dans une moindre mesure, sont présents en concentrations importantes. La présence de tels composés à ces concentrations s'explique assez simplement par les fortes concentrations de précurseurs biogéniques émis, les prélèvements étant réalisés sur un site source. La photochimie intense de la zone permet ainsi une oxydation de la matière organique. Ces composés caractérisés par un rapport O/C plus faible que celui des acides carboxyliques par exemple rendent compte d'un état d'oxydation peu avancé. Les produits ainsi formés sont visiblement issus des

premières générations d'oxydation. Toutefois, l'augmentation des acides di-carboxyliques ou tricarboxyliques les journées du 30 mai et du 2 juin mettent en évidence la présence de masses d'air plus vieillies au-dessus du site de prélèvement. Dans le chapitre 3, il avait ainsi pu être mis en évidence l'arrivée sur le site de mesures de masses d'air ayant voyagé à faible altitude au-dessus de la vallée du Rhône au cours de ces journées.

Pour permettre une comparaison plus aisée avec les données ChArMEx, la composition uniquement pour les composés dérivatisés est également représentée sur la Figure 87.

La comparaison des contributions pour les différentes familles est très différente d'un site de prélèvement à l'autre. Comme décrit dans le paragraphe ci-dessus, les aldéhydes sont largement majoritaires au cours de la campagne Canopée et représentent à eux seuls 50 % de la concentration totale des composés oxygénés mesurés. L'aérosol organique mesuré au Cap Corse est, quant à lui, largement dominé par la famille des acides di-carboxyliques qui représente également près de 50 % de la concentration mesurée totale contre à peine 20 % au cours de la campagne Canopée. Les cétones présentent également des contributions relativement différentes avec seulement 3 % de la concentration de l'AO au Cap Corse et jusqu'à 12 % sur le site de l'O3HP. Ces variations de composition à l'échelle moléculaire sont encore une fois liées à la typologie des sites étudiés et donc à l'état d'avancement de l'oxydation de la matière particulaire. L'influence de l'origine des masses d'air joue également un rôle clé dans la composition de l'aérosol organique. Dans le cas du site de l'O3HP considéré comme proche des sources par rapport au site du Cap Corse, l'aérosol organique secondaire est principalement constitué de produits de deuxième ou troisième génération tels que les aldéhydes ou les cétones. La station des Éoliennes, site éloigné des sources directes de pollution, dans le cadre du programme ChArMEx est caractérisée par un aérosol organique avec des composés très oxydés tels que les acides carboxyliques. Des évènements de météorologie locaux peuvent néanmoins influencer les tendances observées dans la composition à l'échelle moléculaire de l'aérosol organique. Par exemple, l'arrivée de masses d'air vieillies le 2 juin au cours de la campagne Canopée a entraîné l'augmentation de la concentration des acides di-carboxyliques. À l'inverse, les émissions biogéniques locales intenses observées en fin de campagne au Cap Corse ont contribué à diminuer fortement la contribution des acides di-carboxylique à l'aérosol organique. La mesure de ces composés oxygénés en phase particulaire est donc fondamentale pour mieux comprendre l'influence des conditions environnementales sur les processus de formation de l'AOS.

II. Équilibre thermodynamique : l'AOS entre phase gazeuse et particulaire

II.1. Détermination des coefficients de partage

L'ensemble des composés identifiés au cours des deux campagnes de terrain sont susceptibles de se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire participant de ce fait à la masse d'aérosol. La détermination des coefficients de partage en atmosphère réelle apparaît essentielle pour essayer de comprendre les paramètres clés régissant les équilibres de partage.

Pour les composés présents dans les deux phases, un coefficient de partage expérimental est calculé à partir de l'équation de Pankow présentée dans le Chapitre 1.

$$K_{p,i} = \frac{F_i / TSP}{A_i}$$

avec
- F_i: concentration du composé i en phase particulaire
- A_i: concentration du composé i en phase gazeuse
- TSP (« Total Suspended Particulate Matter »): concentration massique totale en particules (µg/m^3)

Les concentrations massiques en aérosol correspondent aux données TEOM (données INERIS dans le cas de l'ANR Canopée ; données LSCE dans le cas du programme ChArMEx) moyennées sur la durée du prélèvement pour l'analyse par TD-GC/MS. L'incertitude donnée pour les coefficients de partage tient compte des incertitudes des concentrations en phase gazeuse et en phase particulaire ainsi que de l'incertitude liée à la mesure TEOM (estimée à 25 %).

Les coefficients expérimentaux déterminés à partir des données terrain sont comparés aux coefficients de partage théoriques basés sur l'hypothèse d'un équilibre entre la phase gazeuse et une phase organique liquide (phénomène d'absorption uniquement) et définis par l'équilibre de Pankow (Chapitre 1) :

$$K_{p,i} = \frac{760 R T f_{om}}{MW_{om} \zeta_i 10^6 p^0_{L,i}}$$

avec
- R: constante des gaz parfaits (8,2x10^{-5} $m^3.atm.mol^{-1}.K^{-1}$)
- T: température (K)
- f_{om}: fraction massique de la matière organique
- ζ_i: coefficient d'activité du composé i
- $p^0_{L,i}$: pression de vapeur saturante du composé i (Torr)
- MW_{om}: masse molaire moyenne des composés constituant la matière organique particulaire (g/mol)

Trois modèles (Moller et al., 2008; Myrdal et Yalkowsky, 1997; Nannoolal et al., 2008) ont été utilisés pour déterminer la pression de vapeur des composés à 295 K (température moyenne pour les campagnes Canopée et ChArMEx). La valeur de f_{om} a été déterminée à partir du ratio OC/TC moyen entre les deux campagnes de terrain et est estimée à 0,84 (0,87 pour l'ANR Canopée (données Sunset INERIS) et 0,80 pour le programme ChArMEx (données LSCE)).

Le Tableau 26 répertorie l'ensemble des coefficients expérimentaux et théoriques. Les coefficients expérimentaux calculés dans le cadre des campagnes Canopée et ChArMEx sont comparés à ceux obtenus dans le cadre d'un précédent travail de thèse (Rossignol, 2012) lors d'une campagne de mesures dans un champ de citrons en Corse et lors d'une expérience en chambre de simulation (EuPhoRe).

Tableau 26 : Coefficients de partage expérimentaux $K_{p,i}$ ($m^3/\mu g$) déterminés dans le cadre des campagnes ChArMEx et Canopée, comparés à ceux obtenus dans le cadre d'un précédent travail de thèse (Champs de Citrons et EuPhoRe) (Rossignol et al., 2016) ainsi qu'à des coefficients théoriques estimés par des méthodes de contribution de groupe.

Les calculs théoriques sont réalisés pour une température de 295 K, une fraction massique pour la matière organique particulaire f_{om} égale à 0,84, une masse molaire moyenne MW_{om} des espèces en phase particulaire de 142 g/mol et un coefficient d'activité ζ_i de 1,27.

Coefficients de partage des composés quantifiés par TD/GC-MS							
	ChArMEx	Canopée	Champs de Citrons [a]	EuPhoRe [a]	Kp,i estimé méthode MOL [b]	Kp,i estimé méthode NAN [c]	Kp,i estimé méthode MYR [d]
Aldéhydes							
Propanal	$6.1x10^{-3} \pm 75$ %	$9.7x10^{-3} \pm 62$ %	$2.2x10^{-3} \pm 50$ %		$2.6x10^{-10}$	$2.6x10^{-10}$	$4.7x10^{-10}$
Pentanal	$6.5x10^{-4} \pm 106$ %	$9.8x10^{-4} \pm 92$ %	$1.8x10^{-4} \pm 51$ %		$3.2x10^{-9}$	$3.2x10^{-9}$	$3.8x10^{-9}$
Hexanal	$1.3x10^{-3} \pm 61$ %	/			$1.0x10^{-8}$	$1.0x10^{-8}$	$1.1x10^{-8}$
Heptanal	$5.1x10^{-4} \pm 91$ %	/			$3.3x10^{-8}$	$3.2x10^{-8}$	$3.4x10^{-8}$
Nonanal	/	$1.6x10^{-4} \pm 79$ %	$5.5x10^{-2} \pm 57$ %		$3.1x10^{-7}$	$2.8x10^{-7}$	$3.1x10^{-7}$
Acroléine	$7.3x10^{-4} \pm 74$ %	$7.6 x10^{-4} \pm 51$ %	$6.1x10^{-3} \pm 50$ %		$3.6x10^{-10}$	$3.6x10^{-10}$	$3.7x10^{-7}$
Méthacroléine	$7.3x10^{-4} \pm 69$ %	/			$7.2x10^{-10}$	$7.2x10^{-10}$	$9.0x10^{-10}$
Cétones							
2-Butanone	/	$9.5x10^{-5} \pm 86$ %			$9.8x10^{-10}$	$9.5x10^{-10}$	$7.1x10^{-10}$
Acétone	/	($9.2 x10^{-5} \pm 51$%)			$2.7x10^{-10}$	$2.6x10^{-10}$	$2.6x10^{-10}$
Hydroxyacétone	/	$7.9x10^{-3} \pm 107$ %			$4.7x10^{-8}$	$3.4x10^{-8}$	$3.0x10^{-8}$
Méthyl Vinyl Cétone	$5.8x10^{-4} \pm 57$ %	/			$1.3x10^{-9}$	$1.3x10^{-9}$	$5.6x10^{-10}$
Nopinone	$5.5x10^{-4} \pm 53$ %	/			$1.7x10^{-7}$	$1.7x10^{-7}$	$1.9x10^{-7}$
Di-Carbonylés							
4-Oxopentanal	/	$7.0x10^{-3} \pm 51$ %	$5.6x10^{-4} \pm 50$ %	$6.5x10^{-4} \pm 34$ %	$1.6x10^{-8}$	$1.5x10^{-8}$	$2.9x10^{-8}$
Diméthylglyoxal	$5.0x10^{-3} \pm 65$ %	$2.6x10^{-3} \pm 86$ %	$5.6x10^{-4} \pm 70$ %	$6.2x10^{-4} \pm 47$ %		$3.4x10^{-9}$ *	$7.0x10^{-9}$ *
Glyoxal	($6.9x10^{-5} \pm 56$ %)	$3.6x10^{-3} \pm 79$ %	$9.8x10^{-3} \pm 110$ %			$3.3x10^{-8}$ *	$6.7x10^{-10}$ *
Méthylglyoxal	$3.6x10^{-3} \pm 60$ %	$3.3x10^{-3} \pm 51$ %	$2.2x10^{-2} \pm 132$ %	$1.3x10^{-3} \pm 84$ %		$8.6x10^{-10}$ *	$2.1x10^{-9}$ *
Acides Carboxyliques							
Acide 2-Propénoïque	/	$3.7 x10^{-4} \pm 185$ %			$5.0x10^{-8}$	$4.3x10^{-8}$	$3.7x10^{-8}$
Acide Benzoïque	/	$1.3 x10^{-3} \pm 240$ %			$3.8x10^{-5}$	$1.9x10^{-5}$	$8.7x10^{-6}$
Acide Lévulinique	$5.1x10^{-3} \pm 77$ %	$5.4x10^{-3} \pm 67$ %			$1.7x10^{-5}$	$4.4x10^{-6}$	$2.9x10^{-6}$
Acide Méthacrylique	$1.5x10^{-4} \pm 198$ %	/			$8.4x10^{-8}$	$7.6x10^{-8}$	$8.9x10^{-8}$
Acide Undécanoïque	/	$1.2 x10^{-3} \pm 110$ %			$3.2x10^{-3}$	$4.8x10^{-4}$	$1.8x10^{-4}$
Hydroxy-Acides Carboxyliques							
Acide Glycolique	$3.1x10^{-2} \pm 268$ %	$3.1 x10^{-3} \pm 104$ %			$8.5x10^{-5}$	$1.3x10^{-5}$	$2.0x10^{-6}$
Acide 4-Hydroxybenzoïque	/	$2.6 x10^{-3} \pm 59$ %			$2.1x10^{-4}$	$9.9x10^{-5}$	$1.9x10^{-4}$
Acide Di-Carboxyliques							
Acide Glutarique	/	$3.4 x10^{-3} \pm 95$ %			$3.9x10^{-3}$	$1.3x10^{-3}$	$2.5x10^{-4}$
Acide Succinique	/	$1.0x10^{-2} \pm 71$ %		$3.2 x10^{-2}$	$1.1x10^{-3}$	$3.6x10^{-4}$	$1.1x10^{-4}$
Tri-Alcool							
Glycérol	$1.1x10^{-2} \pm 62$ %	$5.4 x10^{-4} \pm 88$ %			$7.1x10^{-4}$	$8.4x10^{-4}$	$1.3x10^{-5}$

[a] Rossignol et al., 2016; [b] Moller et al., 2008 (couplée à la méthode Nannoolal et al. (2004) pour la détermination des points d'ébullition) ; [c] Nannoolal et al., 2008 (couplée à la méthode Nannoolal et al. (2004) pour la détermination des points d'ébullition) ; [d] Myrdal et Yalkowsky, 1997 (couplée à la méthode Stein et Brown (1994) pour la détermination des points d'ébullition)

* Coefficients extraits de Rossignol, 2012. La température est de 300 K. Les autres paramètres (MW_{om} et ζ_i) restent inchangés.

Pour la majorité des composés, les coefficients de partage expérimentaux obtenus au cours des campagnes de mesures sont très proches, avec toutefois des différences pouvant atteindre jusqu'à deux ordres de grandeurs pour certains composés (i.e. nonanal et glycérol notamment). Les coefficients expérimentaux sont cohérents pour la majorité des mesures réalisées par TD-GC/MS.

Il a été montré que les concentrations en phase gazeuse de l'acétone dans le cadre de la campagne Canopée et du glyoxal dans le cadre du programme ChArMEx, quantifiés par TD-GC/MS, apparaissent élevées en comparaison de celles obtenues par les autres méthodes de mesure. Les coefficients expérimentaux qui en découlent ont été indiqués dans le tableau mais figure entre parenthèse. Les fortes

concentrations en phase gazeuse, dans le cas du glyoxal, au cours de la campagne ChArMEx, expliquent la différence de deux ordres de grandeur avec les deux autres campagnes de mesure (Canopée et Champs de citrons).

Dans le cas du nonanal, deux ordres de grandeur peuvent être observés entre les coefficients expérimentaux obtenus dans le cadre de l'ANR Canopée et dans le cadre de la campagne de terrain dans le champ de citrons. Pour cette dernière, seuls deux échantillons avaient pu être analysés ce qui peut expliquer la différence entre les deux coefficients expérimentaux. En outre, les conditions environnementales différentes d'un site de mesures à l'autre peuvent également être à l'origine des différences observées (cas du glycérol également).

Au cours d'expériences en chambre de simulation, Hellén et al. (2008) déterminent, avec un PTR-MS modifié, des coefficients de partage expérimentaux variant entre 10^{-5} et 10^{-2} selon les conditions et pour différentes m/z. Suite à l'oxydation du β-pinène en réacteur, Hohaus et al. (2015), quant à eux, déterminent un coefficient de partage expérimental de $2{,}2\text{x}10^{-5}$ pour la nopinone, la méthode utilisée employant un PTR-MS pour la détermination de la concentration en phase gazeuse et un ACM (en anglais, « Aerosol Collection Module ») couplé à un GC-MS pour celle de la phase particulaire sans aucune étape de dérivatisation (Gensch et al., 2013; Steitz, 2012). Le coefficient expérimental pour ce composé, obtenu dans le cadre de la campagne ChArMEx, présente un ordre de grandeur de différence avec celui déterminé par Hohaus et al. (2015), ce qui reste faible devant l'écart observé avec les coefficients de partage théorique (4 ordres de grandeurs pour les données ChArMEx). En outre, la détermination de coefficients expérimentaux obtenus lors d'expériences en chambre de simulation suite à l'oxydation de différents précurseurs (1,3,5-triméthylbenzène, isoprène et p-xylène) aboutissent à l'obtention de coefficients expérimentaux présentant deux ordres de grandeur de différence pour le glyoxal ($6{,}0\text{x}10^{-5}$), le méthylglyoxal ($2{,}2\text{x}10^{-5}$) ou encore l'hydroxyacétone ($1{,}5\text{x}10^{-5}$) (Healy et al., 2008) par rapport à ceux déterminés dans le cadre de ce travail de thèse. Ortiz et al. (2009, 2010) déterminent des coefficients en chambre de simulation et en atmosphère réelle pour le glyoxal ($1{,}4\text{x}10^{-3}$/$4{,}5\text{x}10^{-2}$), le méthylglyoxal ($1{,}4\text{x}10^{-4}$/$1{,}4\text{x}10^{-2}$) et l'hydroxyacétone ($3{,}1\text{x}10^{-4}$/$3{,}0\text{x}10^{-2}$) également en accord avec ceux déterminés par TD-GC/MS. Matsunaga (2005), en atmosphère réelle, aboutit là encore à l'obtention de coefficients de partage du même ordre de grandeur que ceux calculés pour ChArMEx, Canopée ou le Champs de Citrons pour le glyoxal, le méthylglyoxal et le 4-oxopentanal.

Les coefficients de partage expérimentaux déterminés aussi bien en chambre de simulation qu'en atmosphère réelle avec des méthodes de prélèvements et d'analyses différentes, bien que pouvant présenter des différences jusqu'à deux ordres de grandeur, s'accordent sur une sous-estimation quasi systématique de plusieurs ordres de grandeurs (de 1 à 7) des coefficients théoriques. Les valeurs de coefficients de partage théoriques déterminés à partir des pressions de vapeur calculées par trois méthodes différentes sont, quant à elles, très proches. Les différences entre coefficients expérimentaux

et théoriques sont plus marquées pour les composés carbonylés que pour les composés hydroxylés et les acides carboxyliques, avec un déplacement d'équilibre vers la phase particulaire pour les coefficients de partage expérimentaux. L'hypothèse d'un biais analytique dû à un artefact positif sur la mesure de la concentration en phase particulaire peut être exclue du fait de l'utilisation de dénuders COV en amont des filtres de prélèvement (Rossignol et al., 2012, 2016). L'obtention d'ordres de grandeur similaires pour d'autres méthodes de mesure tend également à renforcer l'idée que les différences observées ne peuvent être uniquement liées à un artefact analytique.

La différence entre coefficients expérimentaux et théoriques peut s'expliquer, premièrement, par les conditions élevées d'humidité rencontrées au cours des campagnes de terrain. En effet, les coefficients de partage théoriques définis dans l'équation de Pankow ne tiennent pas compte de la présence d'une phase aqueuse. Or les composés organiques solubles sont à même de se partager entre les phases gazeuse, aqueuse et particulaire. Pun et al. (2002) ont ainsi développé un modèle pour prédire la formation d'AOS à partir des équilibres thermodynamiques en tenant compte de la présence d'une phase aqueuse. Une distinction est réalisée entre les composés organiques hydrophiles et ceux hydrophobes. Dans le cas du partage entre phase gazeuse et phase aqueuse, l'équilibre thermodynamique est régi par la constante de Henry et les coefficients d'activité des composés.

Une deuxième explication possible résiderait dans le fait que l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire n'est pas atteint instantanément. Contrairement aux hypothèses de calcul des modèles, d'autres phénomènes que celui de l'absorption régiraient le partage entre phases gazeuse et particulaire et contribueraient de ce fait à la masse d'AOS. Différentes études contribuent à étayer cette hypothèse (Grieshop et al., 2007; Healy et al., 2008; Matsunaga, 2005; Shiraiwa et al., 2011; Tolocka et al., 2004).

La première d'entre elles implique la notion de viscosité de la particule. Il a été montré dans différentes études que les particules peuvent se trouver dans un état variant de liquide à semi-solide (visqueux) (Bateman et al., 2016; Booth et al., 2014; Shiraiwa et al., 2011; Virtanen et al., 2010). L'état physique de la particule dépendrait de plusieurs paramètres dont notamment les conditions atmosphériques dans lesquelles la particule a été formée et dans lesquelles elle se trouve, sa composition, etc. (Bateman et al., 2015; Kidd et al., 2014; Lienhard et al., 2014; Renbaum-Wolff et al., 2013; Song et al., 2015; Tong et al., 2011; Zobrist et al., 2008). La viscosité intrinsèque de la particule tend à limiter les phénomènes de diffusion sur des échelles de temps plus ou moins significatives d'un point de vue atmosphérique (Booth et al., 2014; Price et al., 2014; Saleh et al., 2013; Song et al., 2015) ce qui favoriserait la formation d'un gradient de concentration entre le centre et la surface de la particule (Chan et al., 2014; Davies et Wilson, 2015; Zobrist et al., 2011). La particule pourrait ainsi être représentée par un cœur semi-solide et une « couche » extérieure qui serait, elle uniquement, en équilibre avec la phase gazeuse (Davies et

Wilson, 2015) ou au contraire par un cœur semi-liquide entouré d'une coque solide formée par un vieillissement de surface qui protégerait l'intérieur de la particule. L'équilibre instantané entre la phase gazeuse et la phase particulaire ne serait de fait pas atteint.

Soonsin et al. (2010) montrent également que l'état de la particule (solide ou liquide) a une influence directe sur les coefficients d'activité de certains composés notamment les acides di-carboxyliques. Les coefficients de partage théoriques calculés par les modèles actuels utilisent les coefficients d'activité en phase liquide. La présence d'acides sous forme solide en phase particulaire contribuerait alors à augmenter les coefficients de partage théoriques avec des pressions de vapeur saturantes mesurées plus faibles et donc un déplacement de l'équilibre favorisé vers la phase particulaire par des modèles qui tiendraient compte de l'état physique de la particule.

En outre, des processus de polymérisation et/ou d'oligomérisation au sein même de la particule ont été mis en évidence avec la détection de molécules de très haut poids moléculaire (Hallquist et al., 2009; Kalberer et al., 2004; Lim et al., 2010; Tolocka et al., 2004). La formation des oligomères tend à augmenter la viscosité de la particule au cours du vieillissement (Abramson et al., 2013). Les réactions d'oligomérisation permettent également d'expliquer la présence de composés semi-volatils en phase particulaire dans de telles proportions, notamment pour les composés carbonylés qui présentent *a priori* des tensions de vapeur trop élevées pour normalement pouvoir être mesurés en phase condensée. Zhang et al. (2011a) ont mis en évidence des réactions d'estérification issues de l'oxydation de l'isoprène et conduisant à la formation de l'acide 2-méthylglycérique et des oligoesters correspondant qui contribuent à augmenter la viscosité au sein de la particule. D'autres études ont également été conduites prouvant la formation d'oligomères à partir des deux principaux produits d'oxydation de l'isoprène, la méthacroléine (MACR) et la méthyl vinyl cétone (MVK) (Liu et al., 2012b; Renard et al., 2015). Dans certaines conditions, les composés carbonylés peuvent ainsi subir des réactions d'accrétion telles que l'acétalisation conduisant à la formation d'oligomères et contribuant à la masse d'AOS. Jang et al. (2003) ont ainsi observé des réactions hétérogènes en catalyse acide avec la formation d'hémiacétal/acétal à la surface des particules favorisant leur croissance. Les aldéhydes sont dans ces cas-là plus réactifs que les cétones. De nombreuses études recensent, la formation d'oligomères à partir d'α-dicarbonyles tels que le glyoxal ou le méthylglyoxal (Gao et al., 2004a, 2004b; Hastings et al., 2005; Iinuma et al., 2004; Jang et al., 2002, 2003; Jang et Kamens, 2001; Liggio et al., 2005a, 2005b; Lim et al., 2010; Tolocka et al., 2004). Les mécanismes de formation conduisant à ces oligomères dans les conditions atmosphériques sont encore mal établis. Liggio et al. (2005) ont mis en évidence que le glyoxal en réagissant sur lui-même peut mener à la formation d'un acétal cyclique. Loeffler et al. (2006) mettent en évidence, à partir de la formation de cet acétal, des réactions en phase gazeuse conduisant à la formation d'oligomères, l'acidité du milieu n'ayant que peu d'effet contrairement aux bases qui interrompent le processus d'hydratation et donc leur formation. Une étude plus récente de Lim et al. (2010) différencie les réactions d'accrétion (estérifications, formation d'hémiacétals ou condensation d'aldols) de la chimie radicalaire qui peut également conduire à la formation d'oligomères via des processus non réversibles et plus rapides (Tan

et al., 2012) dépendant notamment des concentrations en glyoxal (Liu et al., 2012a). Ces réactions d'oligomérisation sont favorisées lorsque les quantités d'eau en phase particulaire sont faibles. A l'inverse, à plus haute humidité, les oligomères formés ont tendance à reformer les composés monomères qui dans le cas d'une particule visqueuse restent prisonnier au sein même de la particule. D'un point de vue thermodynamique, dans certaines conditions, d'autres molécules telles que les dialdéhydes à partir de C_6 via la formation d'aldols et certains acides carboxyliques via la formation d'esters ou d'amines peuvent également contribuer significativement à la masse d'AOS (Barsanti et Pankow, 2005, 2006).

Bien qu'une possiblité d'artefact analytique ne soit pas complètement exclue (transformation des oligomères en monomères suite à l'analyse par GC/MS), de nombreuses évidences soutiennent nos résultats expérimentaux et laissent à penser que le modèle de la particule en tant que phase liquide homogène n'est pas représentatif de l'ensemble des conditions atmosphériques remettant en cause l'établissement d'un équilibre instantané entre phases. Depuis les années 2010, l'équipe de Shiraiwa développe un modèle d'AOS dans lequel celui-ci est considéré comme une particule constituée de plusieurs couches (Shiraiwa et al., 2010). Chaque couche est régie par des équilibres propres. Le modèle, basé sur les interactions entre les phases gazeuse et particulaire, inclut les phénomènes d'adsorption, les réactions pouvant avoir lieu à la surface ou à l'intérieur même de la particule ainsi que les échanges entre les différentes couches soit par diffusion soit par réaction chimique. Plusieurs études ont ainsi été menées pour paramétrer les différents équilibres régissant les processus de formation d'AOS (Berkemeier et al., 2013; Shiraiwa et al., 2011a, 2011b, 2012, 2013, 2014; Tang et al., 2015). Ces travaux permettront peut-être d'expliquer les coefficients de partage que nous obtenons et, à terme, pourront permettre une modélisation plus fiable des quantités d'aérosol organique.

II.2. Évolution temporelle

Dans le cadre du programme ChArMEx, la participation de nombreux laboratoires a permis une caractérisation complète de l'atmosphère sur une longue période de mesures (1 mois). L'objectif de cette partie est d'apporter des éléments de réponse sur les paramètres pouvant influencer le partage des composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire. La campagne Canopée s'étant déroulée sur une dizaine de jours, seules les évolutions temporelles de la campagne ChArMEx sont présentées (Figure 89 et Figure 90) pour les composés présentant suffisamment de points.

La méthyl vinyl cétone (notée « MVK » sur le graphique), le propanal, le pentanal et l'hexanal présentent des coefficients de partage du même ordre de grandeur ainsi que des profils très similaires dans l'évolution de leur partage entre la phase gazeuse et la phase particulaire sur l'ensemble de la campagne (Figure 89). Ces similarités d'évolution dans le partage des phases gazeuse et particulaire mettent en évidence l'importance des conditions météorologiques (température, RH,…) et environnementales

(composition de la phase particulaire, acidité,…) dans lesquelles les composés évoluent (Bao et al., 2012; Bowman et Karamalegos, 2002).

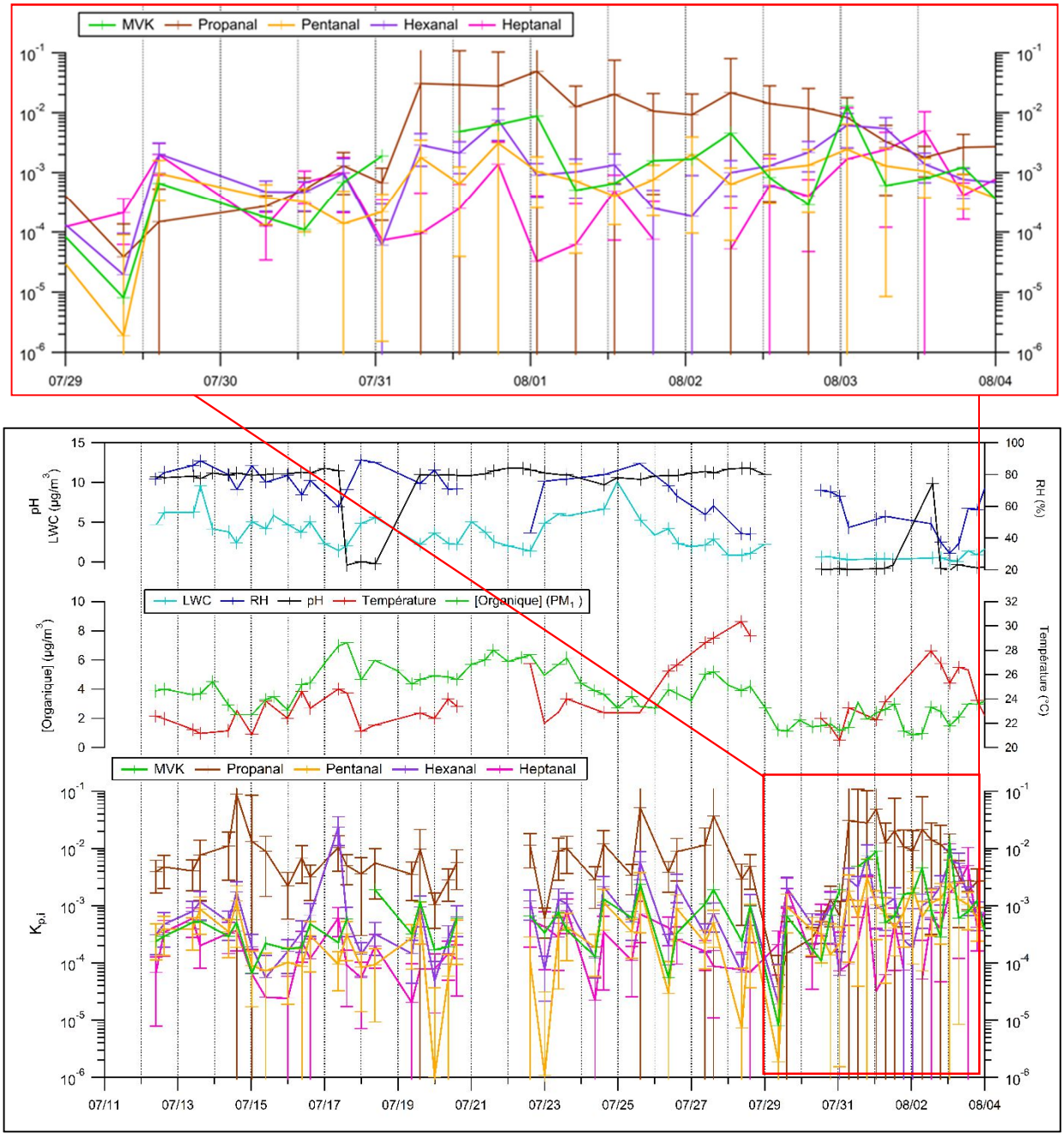


Figure 89 : Évolutions temporelles du contenu en eau LWC dans les PM_{10} et du pH (calculés à partir du modèle Isorropia 2), de l'humidité relative (RH), de la température, de la fraction organique dans les PM_1 (données ACSM) et des coefficients de partage de 5 composés carbonylés au cours de la campagne CharMEx, au Cap Corse, Été 2013

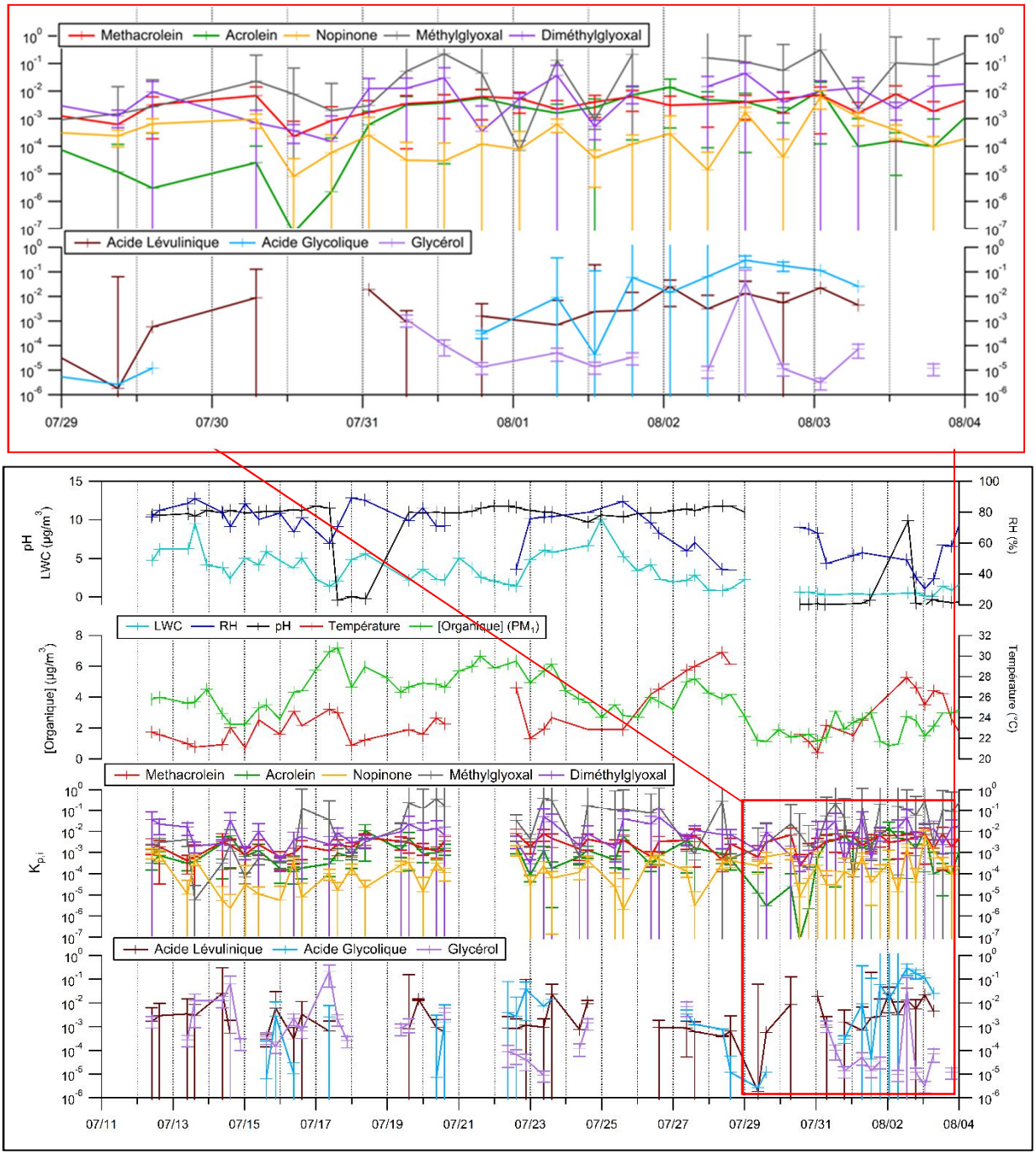


Figure 90 : Évolutions temporelles du contenu en eau LWC dans les PM_{10} et du pH (calculés à partir du modèle Isorropia 2), de l'humidité relative (RH), de la température, de la fraction organique dans les PM_1 (données ACSM) et celles des coefficients de partage de 3 composés carbonylés et 3 composés hydroxylés au cours de la campagne CharMEx, au Cap Corse, Été 2013

- Influence de la température sur la composition de l'AOS

Des études de laboratoire ainsi que la paramétrisation de modèles ont mis en évidence l'influence de la température dans le partage des composés semi-volatils (von Hessberg et al., 2009; Sheehan et Bowman, 2001; Steitz, 2012). La température impacte à la fois la pression de vapeur saturante des composés mais également les cinétiques des réactions permettant la formation et la conversion des composés d'une phase vers l'autre (von Hessberg et al., 2009). Sheehan et Bowman (2001) mettent en évidence, en ne

tenant compte que du phénomène d'absorption dans la paramétrisation du coefficient de partage, qu'une diminution de température de 10 °C entraine une augmentation des concentrations d'AOS entre 20 et 150 %. Les plus hautes températures observées la journée auraient pour effet une diminution de 16 à 24% des concentrations d'AOS alors que les plus faibles températures enregistrées la nuit seraient à l'origine d'une augmentation de 22 à 34 %. Bao et al. (2012) mettent en évidence au cours d'une étude sur un site de type suburbain, au Japon, des corrélations avec une pente négative entre le log de Kp,i et la température. Au cours de la campagne ChArMEx, un pic de température a pu être observé du 26 au 29 juillet, les coefficients de partage des aldéhydes notamment présentent un minimum sur cette période. La recherche de corrélation entre la température et les coefficients de partage expérimentaux n'a pu mettre en évidence de lien direct entre les deux paramètres ($R^2 < 0,12$ pour l'ensemble des composés sauf la méthacroléine avec un $R^2 = 0,33$ pour $n = 5$). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'une multitude de facteurs influence le partage des composés à la station des Éoliennes, au Cap Corse.

- Influence de la présence d'une phase aqueuse sur la composition de l'AOS

La présence d'une phase aqueuse joue également un rôle important dans les processus de partage des composés. Arp et al. (2008) mettent en évidence que les composés semi-volatils, à faible humidité relative, vont préférentiellement s'absorber sur une phase organique insoluble alors qu'à plus haute RH, les composés polaires et ionisables peuvent également se partager dans la phase aqueuse. En outre, l'humidité relative impacte l'état physique des particules favorisant plus ou moins les transferts de masse des composés entre les différentes phases. Zhou et al. (2013) mesurent les coefficients de diffusion du benzo[a]pyrène « enfermé » dans des particules issues de l'oxydation de l'α-pinène recouvertes de sulfate d'ammonium. Les coefficients ainsi mesurés augmentent jusqu'à deux ordres de grandeur entre 5 et 70 % d'humidité relative du fait de la solubilisation de certains composés en condition humide. Healy et al. (2009) obtiennent, quant à eux, des coefficients de partage plus faibles pour des composés di-carbonylés lorsque l'humidité relative varie de 50 à 75 %. En condition atmosphérique, Matsunaga (2004) met en avant, au cours d'épisodes à 100 % RH, l'augmentation des coefficients de partage pour deux aldéhydes solubles, le glycolaldéhyde et l'hydroxyacétone qui participent de ce fait à la masse finale d'AOS contrairement au nonanal et au décanal, eux insolubles, et pour lesquels aucune augmentation n'est observée.

Pour tenter de faire le lien entre l'influence de la phase aqueuse et l'évolution des coefficients de partage, le modèle Isorropia II (http://isorropia.eas.gatech.edu/index.php) (Fountoukis et Nenes, 2007) a été utilisé pour déterminer la quantité d'eau en phase particulaire liée aux composés inorganiques (cf. p.213 de ce chapitre) (Figure 89 et Figure 90). Il a alors été difficile d'établir un lien entre l'évolution des coefficients de partage et de la quantité d'eau présente en phase particulaire ou de l'humidité relative. Le diméthylglyoxal et le glycérol présentent une anti-corrélation entre le logarithme du coefficient de partage et la quantité d'eau liée à la fraction inorganique de l'aérosol ($R^2 = 0,58$; $n = 8$ et $R^2 = 0,56$; $n =$

11 respectivement). Ainsi, plus la quantité d'eau dans l'aérosol diminue, plus l'équilibre de partage est favorisé vers la phase particulaire. Le diméthylglyoxal présente une constante de Henry très inférieure à 10^4 et est donc insoluble contrairement au glycérol. Il semblerait qu'en atmosphère réelle les conditions d'humidité influencent également le partage des composés non solubles. Pour les autres espèces chimiques, aucune mise en évidence de corrélation ne permet d'aboutir à une conclusion quant à l'influence de l'humidité, les autres paramètres tels que la vitesse et la direction des vents, l'origine des masses d'air, etc. influençant les concentrations des composés ainsi que leur partition.

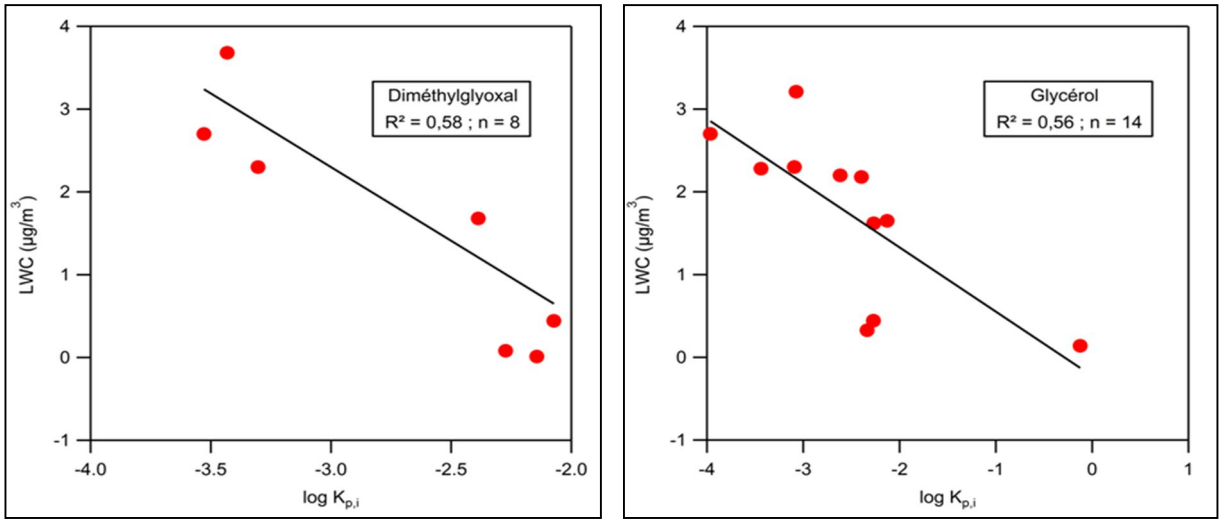


Figure 91 : Corrélations entre le LWC en fonction du logarithme des coefficients de partage du diméthylglyoxal (à gauche) et du glycérol (à droite)

- Influence de l'acidité sur la composition de l'AOS

En outre, l'acidité des particules peut également jouer un rôle important. À faible humidité relative, l'acidité de l'aérosol permet de retenir la phase aqueuse présente dans la phase particulaire (Khlystov et al., 2005). Par ailleurs, la présence d'une quantité d'eau importante en phase particulaire va contribuer à augmenter l'acidité de l'aérosol en facilitant la dissolution de H_2SO_4 et HNO_3 notamment. Ces deux composés présentent une très forte hygroscopicité contribuant alors à favoriser l'apport d'eau dans la particule. Toutefois, de trop grandes quantités d'eau vont également contribuer à diluer la concentration des protons et donc à diminuer l'acidité. L'interaction entre la quantité d'eau en phase particulaire et l'acidité de l'aérosol est complexe (Zhou et al., 2012).

Le pH lié à la phase inorganique a pu être déterminé également à partir du modèle Isorropia II à partir des données PILS-IC dans les PM_{10} (Figure 89 et Figure 90). Il a été difficile de mettre en évidence une quelconque corrélation entre les différents coefficients de partage et le pH. Néanmoins, il semblerait qu'en condition acide (pH < 7), des corrélations peuvent être mises en évidence entre le log de $K_{p,i}$ et le pH pour plusieurs composés à savoir l'acroléine (pH < 7 : R^2 = 0,65 ; n = 4), le propanal (pH < 3,5 : R^2 = 0,96 ; n = 4), le pentanal (pH < 3,5 : R^2 = 0,51 ; n = 4), l'hexanal (pH < 3,5 : R^2 = 0,75 ; n = 4), l'heptanal

(pH < 5 : R^2 = 0,65 ; n = 6), la 2-butanone (pH < 5 : R^2 = 0,56 ; n = 6), le diméthylglyoxal (pH < 3 : R^2 = 0,80 ; n = 3), le méthylglyoxal (pH < 3 : R^2 = 1 ; n = 3), le glycérol (pH < 4 : R^2 = 0,92 ; n = 3) et l'acide lévulinique (pH < 5 : R^2 = 0,77 ; n = 4). Dans le cas des mesures réalisées au Cap Corse, plus le pH est acide (donc diminue), plus le log de $K_{p,i}$ diminue. L'équilibre est donc déplacé vers la phase gazeuse que les composés soient solubles ou non. Bien que les jeux de données s'appuient sur de petits échantillons, l'hypothèse que l'acidité joue un rôle dans le partage des composés peut être ici avancée.

- Influence liée à la présence de particules pré-existantes

En outre, la présence de particules peut également avoir un impact sur les coefficients de partage. La condensation de la phase gazeuse à la surface des particules contribue à la masse d'AOS. Matsunaga (2004) met en évidence une augmentation des coefficients de partage de différents composés suite à l'augmentation du nombre de particules. Néanmoins, l'augmentation des coefficients n'est pas systématique selon les conditions environnementales, par exemple quand les vitesses des vents sont suffisamment élevées pour permettre la dispersion des particules.

Dans le cadre de la campagne ChArMEx, les principaux épisodes de nucléation ont lieu sur la fin de la campagne, à partir du 29 juillet. Les coefficients de partage des différents composés ne présentent pas une augmentation particulière. Les vitesses des vents enregistrées pour ces journées atteignent leur maximum le 29 juillet et le 4 août 2013 entraînant ainsi une dispersion des particules. De plus, une anti-corrélation entre le coefficient de partage du pentanal et le log de la concentration massique de PM_{10} (mesures TEOM) a été mise en évidence (R^2 = 0,52 ; n = 58). Dans le cas du pentanal au Cap Corse, une diminution de la présence d'autres particules favorise le déplacement de l'équilibre de ce composé vers la phase particulaire. Le méthylglyoxal présente également une corrélation entre le logarithme de son coefficient de partage avec la mesure de WSOM (R^2 = 0,70 ; n = 12). Plus la concentration en matière organique soluble augmente, plus l'équilibre pour le méthylglyoxal est déplacé vers la phase particulaire. Or ce composé en condition humide, comme le glyoxal, peut se présenter sous la forme de gem diols, composé possédant une très faible pression de vapeur saturante et se trouvant ainsi préférentiellement en phase particulaire.

Pour conclure, le partage des composés entre la phase gazeuse et la phase particulaire est influencé par les conditions météorologiques et environnementales (température, RH, quantité d'eau dans les PM, acidité, concentration de la fraction organique, WSOM, …). L'impact de ces conditions dépend notamment des propriétés du composé considéré (solubilité, pression de vapeur saturante, etc.). La détermination à l'échelle moléculaire de la phase particulaire est ainsi essentielle pour mieux paramétrer les équilibres de partage et améliorer la prévision de la formation d'AOS par les modèles.

III. Origine du carbone organique secondaire

III.1. Au Cap Corse

III.1.a. Mesures de carbone 14 : sources fossiles et non-fossiles

Les mesures de carbone 14 (méthode analytique utilisée Zhang et al. (2012) - données LCE) permettent la spéciation de l'OC en deux fractions : fossile et non fossile. La spéciation de l'EC peut également être réalisée avec l'identification de la fraction due à la combustion de biomasse et de celle liée aux sources primaires fossiles (émissions liées aux véhicules, aux industries ou à la combustion de gaz naturel). Au Cap Corse, l'EC ne représentant que 10 % du carbone total (données LCE), l'accent est ici mis sur la fraction organique. La Figure 92 présente les évolutions temporelles de l'OC fossile et non fossile au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, pendant l'été 2013.

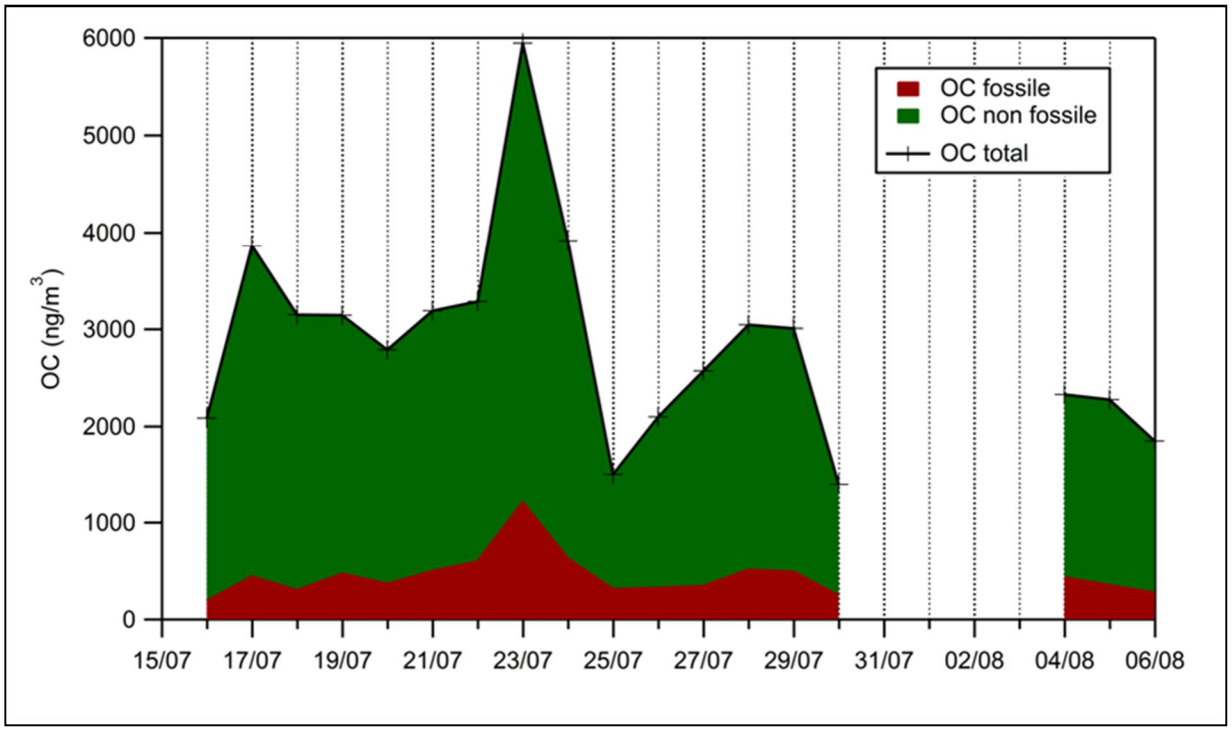


Figure 92 : Évolutions temporelles (heures UTC) de l'OC fossile, non fossile et l'OC totale à partir des mesures de carbone 14 (données LCE) au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013

En moyenne du 14 juillet au 6 août, les concentrations de l'OC fossile et non fossile s'élèvent respectivement à 0,4 et 2,4 µg/m^3 ce qui correspond à des contributions moyennes respectives à l'OC total de 15 et 85 %. Dans leur étude, à Marseille, El Haddad et al. (2011) estiment une contribution de l'OC fossile à l'OC total égale à 37 % en moyenne. Cette contribution de l'OC fossile plus importante à Marseille peut s'expliquer par la présence de sources anthropiques de pollution locales, contrairement à la station du Cap corse qui en est plus éloignée. L'origine de l'OC au Cap corse semble ainsi principalement d'origine biogénique.

III.1.b. Approche « traceur » : application de la méthodologie

L'analyse par TD-GC/MS des prélèvements réalisés au Cap Corse a permis la caractérisation de la phase particulaire à un état d'oxydation avancé. Une attention particulière a été portée à l'identification et à la quantification des traceurs de processus. L'objectif, ici, est de mettre en pratique la méthode développée par Kleindienst et al. (2007) et présentée dans le Chapitre 1 de ce manuscrit pour pouvoir estimer la quantité de carbone organique secondaire provenant de l'oxydation d'un précurseur spécifique (isoprène, pinène, toluène, …). Bien que la méthode présente d'importantes limitations qui ne manqueront pas d'être détaillées par la suite, elle permet d'avoir une vue d'ensemble de l'origine des composés mesurés *in situ*.

Tableau 27 : Traceurs utilisés pour la détermination de la contribution de plusieurs précurseurs au carbone organique secondaire au Cap Corse et fractions massiques déterminées à partir des données en chambre de simulation

Précurseurs	Traceurs quantifiés par TD-GC/MS	Fraction massique re-calculée
Isoprène	Acide 2-Méthyglycérique (2-MGA)	$f_{AOS,isoprène}$ = 0,063 ± 0,016* $f_{COS,isoprène}$ = 0,155 ± 0,039*
	2-Méthylthreitol (2-MT)	
	2-Méthylérythritol (2-MT)	
α-Pinène	Acide 3-isopropylpentanedioïque	$f_{AOS,pinène}$ = 0,119 ± 0,058 $f_{COS,pinène}$ = 0,164 ± 0,079
	Acide 3-Acétylpentanedioïque (ou Acide CétonorLimonique)	
	Acide 3-Acétylhexanedioïque (ou Acide Cétolimonique)	
	Acide 3-Hydroxypentanedioïque (HGA)	
	Acide 3-Hydroxy-4,4-diméthylpentanedioïque	
	Acide 3-Méthyl-1,2,3-tricarboxylique (MBTCA)	
	Acide Pinique (PA)	
Toluène	2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoïque (DHOPA)	$f_{AOS,toluène}$ = 0,004 ± 0,001* $f_{COS,toluène}$ = 0,008 ± 0,003*
Naphtalène	Acide Phtalique	$f_{AOS,naphtalène}$ = 0,021 ± 0,008* $f_{COS,naphtalène}$ = 0,040 ± 0,008*

* Fractions massiques extraites de Kleindienst et al., 2007

Dans un premier temps, ce travail a consisté à adapter le jeu de données présenté dans son étude par Kleindienst. En effet, les différents traceurs identifiés dans son étude notamment dans le cas de l'α-pinène n'ont pas tous été identifiés et quantifiés dans les échantillons du Cap Corse. Il a fallu déterminer de nouvelles fractions massiques à partir des résultats obtenus en chambre de simulation (Tableau 27). La mise en place de cette approche a été rendue possible par une interaction très fructueuse avec Dr. T Kleindienst qui a bien voulu communiquer les informations et le jeu de données indispensables pour mener à bien ce travail.

Comme présenté dans le Chapitre 1, la fraction massique est calculée à partir des données obtenues suite à l'oxydation d'un précurseur spécifique en chambre de simulation.

$$f_{AOS,hc} = \frac{\sum[traceur]}{[AOS]}$$

avec $\begin{cases} f_{AOS,hc} : \text{fraction massique d'AOS pour un précurseur donné} \\ [\text{traceur}] : \text{concentration du traceur (ng/m}^3) \\ [\text{AOS}] : \text{concentration totale d'AOS (ng/m}^3) \end{cases}$

A partir du rapport AOS/COS calculé pour les expériences en chambre de simulation, une fraction massique f_{COS} est déduite. Les différentes fractions massiques issues des expériences en chambre de simulation sont ensuite appliquées aux données obtenues au cours de la campagne ChArMEx. La concentration de carbone organique secondaire est déduite selon l'équation suivante :

$$[COS_{\ hc}] = \frac{\sum[traceur]_{éch}}{f_{COS,hc}}$$

avec $\begin{cases} [\text{COS}_{\text{hc}}] : \text{concentration de COS à partir du précurseur hc (ng/m}^3) \\ [\text{traceur}]_{\text{éch}} : \text{concentration totale des traceurs dans l'échantillon (ng/m}^3) \\ f_{\text{COS,hc}} : \text{fraction massique de COS pour un précurseur donné} \end{cases}$

La Figure 93 présente la contribution de chaque précurseur à former du carbone organique secondaire (COS) au Cap Corse au cours de la campagne ChArMEx. La quantité de OC non identifiée dans les $PM_{2,5}$ est déduite de la mesure des données Sunset (analyseur EC/OC, LSCE). Pour les prélèvements où les données Sunset n'étaient pas disponibles, une approximation de la valeur de OC a été réalisée à partir des données de la fraction organique PM_1 de l'ACSM. Les données OC de l'ACSM déterminées par calcul (ratio utilisé de 1,9 entre l'OM et l'OC) avec celles mesurées par Sunset sont corrélées avec une pente égale à 1 et un R^2 de 0,9. Il semblerait que l'essentiel de la fraction organique soit présente dans la fraction PM_1 (par rapport à la fraction $PM_{2,5}$).

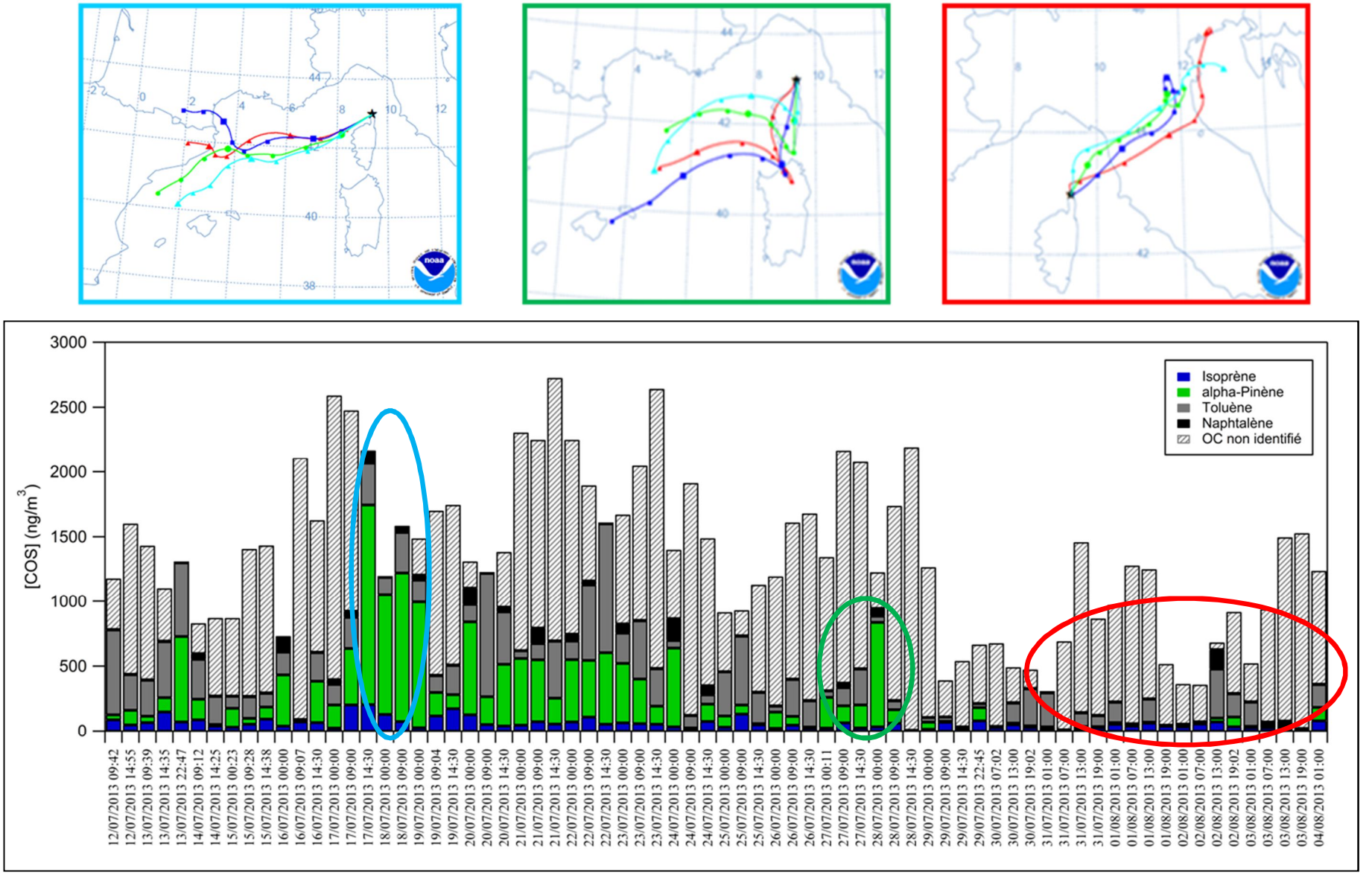


Figure 93 : Contribution estimée au carbone organique secondaire (COS) des différents précurseurs au cours de la campagne ChArMex, au Cap Corse, Été 2013 et origine des masses d'air pour trois périodes ciblées à partir des rétrotrajectoires calculées par Hysplit (simulation réalisée par Mines Douai, Michoud 2015)

La contribution des différents précurseurs, au cours de la campagne de mesures, est variable. La contribution de l'isoprène est estimée à partir de la quantification de trois traceurs : l'acide 2-méthylglycérique (2-MGA), le 2-méthylthreitrol et le 2-méthylerythritol (les deux derniers composés également appelés méthyltétrols sont notés 2-MT). La contribution de l'isoprène au COS est estimée en moyenne au cours de la campagne à 58 ng/m^3 ce qui représente en moyenne une contribution de 3 % à l'OC total. La contribution de l'α-pinène est estimée à partir de plusieurs traceurs répertoriés dans le Tableau 27. L'α-pinène contribue au COS avec en moyenne 219 ng/m^3 soit 12 % de l'OC total. L'α-pinène, d'après la méthodologie employée, est le principal contributeur à l'OC au Cap Corse suivi de près par le toluène. La contribution de ce dernier, estimée à partir des quantités de DHOPA mesurées dans les échantillons, s'élève à 204 ng/m^3 soit 11 % de l'OC total. Pour le naphtalène, la contribution au COS, à partir de l'acide phtalique, est de 23 ng/m^3 ce qui représente en moyenne 1 % de l'OC total au cours de la campagne.

Sur l'ensemble de la campagne, la contribution moyenne des précurseurs biogéniques (isoprène et α-pinène) s'élève à 15 % et celle des précurseurs anthropiques (toluène et naphtalène) à 13 %.

Les contributions au COS, au Cap Corse, des différents précurseurs ont été comparées avec celles d'autres études. Les comparaisons portent sur les contributions des précurseurs biogéniques à savoir l'isoprène et l'α-pinène. Cette approche a ainsi été utilisée dans un environnement méditerranéen en zone urbaine, à Marseille. El Haddad et al. (2011) estiment à 0,6 % la contribution de l'isoprène et à 3,4 % celle de l'α-pinène par rapport au OC total. Dans un environnement forestier, en Allemagne, (Kourtchev et al., 2008b) déterminent, quant à eux, des contributions respectives de 2,5 et 2,4 % par rapport à l'OC total et Fu et al. (2009) à 0,8 % et 2,5 % la contribution de l'isoprène et de l'α-pinène à l'OC total en Arctique. Les contributions comparées ici pour les précurseurs biogéniques dépendent fortement du type de site considéré. La contribution au COS déterminée au Cap Corse pour l'isoprène est en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de l'étude de Kourtchev et al. (2008). Il est alors important de préciser que les fractions massiques ont été déterminées au cours d'expériences en chambre de simulation lors de l'oxydation de l'α-pinène. Or les traceurs utilisés sont également formés lors de l'oxydation d'autres monoterpènes tels que le β-pinène ou encore le limonène (Jaoui et al., 2006). Les quantités de traceurs déterminées dans les échantillons peuvent ainsi provenir de plusieurs précurseurs biogéniques mais ne sont alors attribués qu'à la part de l'α-pinène. Cette approximation peut être légitime dans le cadre de prélèvements effectués dans le sud des États-Unis, l'α-pinène représentant à lui seul 50 % des émissions (Kleindienst et al., 2007). Au Cap Corse, Kalogridis (2014) établit que la contribution dans la concentration totale en monoterpènes de l'α-pinène (33 %) est inférieure à celle du β-pinène (36 %), celle du limonène étant de 15 %. L'application de la fraction massique issue des données d'oxydation en chambre de simulation de l'α-pinène est donc plus délicate pour le bassin méditerranéen.

Pour les composés anthropiques, Ding et al. (2012) rapportent une contribution de ces composés (par rapport aux composés biogéniques) de 76 % en été et 79 % en automne au COS total. Les mesures dans le cadre de cette étude sont réalisées sur un site rural, dans le sud de la Chine, dans la région du delta de la rivière des Perles. Les auteurs expliquent de telles contributions des sources anthropiques par une région particulièrement industrialisée et urbanisée. La situation du Cap Corse est différente puisqu'elle est éloignée des sources intenses de pollution. La contribution des précurseurs anthropiques s'élève néanmoins à 47% du COS total.

Pour essayer de comprendre les différentes contributions des précurseurs, l'origine des masses d'air pour les trois périodes ciblées dans le Chapitre 3 sont présentées sur la Figure 93. Les rétrotrajectoires (données Mines Douai) ont été calculées par le modèle Hysplit sur 48 h. Les trois périodes sont caractérisées par des concentrations mesurées en OC, ainsi que des contributions des précurseurs au COS, très différentes.

La période bleue, du 17 au 19 juillet 2013, correspond à la concentration maximale quantifiée par TD-GC/MS en phase particulaire au cours de la campagne ChArMEx. Le principal contributeur au COS pour cette période est l'α-pinène qui contribue à 37 % de l'OC total puis le toluène à hauteur de 8 %. Sur cette période, les quatre précurseurs considérés dans cette approche contribuent à 100 % de l'OC total. Les masses d'air arrivant à la station proviennent du secteur ouest donc du sud de la France et du Nord de l'Espagne ainsi que du secteur sud-ouest avec des masses d'air stagnantes au-dessus de la station. D'importantes émissions biogéniques locales permettent d'expliquer la forte contribution de l'α-pinène sur cette période. La contribution du toluène peut, quant à elle, s'expliquer par des émissions anthropiques très probables depuis le sud de la France et le Nord de l'Espagne notamment en été où les quantités de COV émises dans l'atmosphère sont impactées par les activités touristiques.

Comme détaillé dans le Chapitre 3, la période verte - du 27 au 29 juillet 2013 - est caractérisée par des émissions locales de composés biogéniques. Sur l'ensemble de la campagne, les concentrations de ces composés atteignent leur maximum le 27 et le 28 juillet à environ 1,4 ppbv pour l'isoprène et 2,4 ppbv pour les monoterpènes (Kalogridis, 2014). Les masses d'air sont originaires du sud de la Corse avec des temps de transport au-dessus des terres variant entre 12 et 24 h. La matière particulaire arrivant à la station est plus « fraiche » et donc moins oxygénée. Or les traceurs étudiés correspondent à un état d'oxydation avancé. Il est alors envisageable qu'au vu des temps de parcours, les traceurs n'aient pas eu le temps de se former ce qui explique une contribution plus faible (17 %) au COS pour l'ensemble des précurseurs par rapport à l'OC total sur cette période.

La période rouge s'étale du 30 juillet jusqu'au 4 août 2013. Elle est caractérisée par des concentrations en OC plus faibles. La contribution au COS des différents précurseurs est très faible, les quantités de traceurs mesurées pour cette période étant proches des limites de détection de l'appareillage. Le principal contributeur est le toluène qui représente en moyenne 10 % de l'OC total. Les masses d'air,

sur cette période, proviennent du sud-est de la France et du nord de l'Italie. Ces régions sont particulièrement anthropisées et peuvent expliquer la contribution plus importante des composés anthropiques sur cette période (11 % contre 5 % pour les composés biogéniques), les deux autres périodes étant dominées par la contribution des composés biogéniques (41 % de l'OC contre 9 % pour les composés anthropiques du 17 au 19 juillet et 12 % contre 5 % du 27 au 29 juillet).

La mise en parallèle avec les origines des masses d'air permet d'apporter des éléments de réponse sur les contributions des précurseurs au COS. Les résultats présentés permettent d'obtenir certains éclaircissements sur l'origine de la matière particulaire organique au Cap Corse.

III.1.c. Approche « traceur » : limitation de la méthodologie utilisée

Les résultats obtenus via la méthodologie développée par Kleindienst ont pu être présentés. Des liens avec les données météorologiques et une comparaison avec les données de la littérature ont permis d'apporter des éclaircissements quant à l'origine du carbone organique secondaire, dans la région du Cap Corse. La méthodologie présente néanmoins certaines limitations qui sont présentées dans cette partie.

Toute la méthodologie utilisée pour déterminer la contribution des précurseurs à former du COS repose sur la détermination de la concentration massique des traceurs dans les échantillons. Comme défini dans le Chapitre 1, un traceur doit être à la fois spécifique d'une source (ou d'un processus), être inerte pour avoir un temps de vie suffisamment long dans l'atmosphère et être présent en quantité suffisante pour être détectable par les technologies actuelles. La base de cette méthode repose ainsi sur le traceur lui-même. Or le choix d'un traceur reste problématique. Plusieurs interrogations peuvent se poser.

D'une part, la spécificité d'un traceur est assez compliquée à vérifier même si, au final, le terme « traceur » peut regrouper des implications plus larges qu'un simple composé (anthropiques versus biogéniques ou primaire/secondaire). La question se pose particulièrement dans cette étude pour le cas de l'acide phtalique. Kleindienst et al. (2012) mettent en évidence la formation de cet acide di-carboxylique aromatique à la suite de l'oxydation du naphtalène et de ses substituts méthylés lors d'expériences en chambre de simulation. Une étude plus récente met en évidence l'existence d'une source primaire anthropique liée à l'émission de ce composé par les industries de plastifiants (Zhang et al., 2016b) notamment dans les atmosphères polluées augmentant artificiellement les contributions du naphtalène au COS. Un tel type de source au Cap Corse n'est pas envisageable et peut *a priori* être écartée laissant penser que les concentrations déterminées pour l'acide phtalique sont bien de nature secondaire. Néanmoins, ce type d'étude met en lumière la difficulté à déterminer la spécificité d'un traceur.

En outre, dans la méthode employée, chaque précurseur est caractérisé par un certain nombre de traceurs quand plusieurs ont pu être identifiés. Au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, pendant l'été 2013, Kalogridis (2014) montre que la concentration d'isoprène représente 35 % de la concentration totale de COV contre seulement 15 % attribuée à l'α-pinène. Bien que les rendements de formation d'AOS pour l'isoprène soient faibles (par exemple, Brégonzio-Rozier et al., 2015), les contributions relativement basses de l'isoprène au COS par rapport à l'α-pinène amènent à s'interroger. Dans son étude, El Haddad et al. (2011) met en évidence les différences de voies de formation entre les deux types de traceurs de l'isoprène à savoir le 2-MGA et les 2-MT. Le premier composé est principalement formé en condition de NO_X élevés à partir de l'oxydation de la méthacroléine, principal produit d'oxydation en phase gazeuse contrairement aux deux autres composés issus directement de l'oxydation de l'isoprène en catalyse acide pour des régimes de NO_x faibles (Kroll et al., 2005, 2006; Surratt et al., 2006, 2007), les rendements en AOS étant alors plus importants. Les conditions météorologiques et/ou environnementales vont ainsi favoriser la formation d'un type de traceur que les fractions massiques déterminées en chambre de simulation ne peuvent complètement retranscrire.

En outre, les puits atmosphériques vont également avoir un impact sur les concentrations finales de traceurs dans l'atmosphère. Ding et al. (2008) avancent l'hypothèse que la formation des 2-MT est principalement influencée par des émissions locales plutôt que par du transport longue distance, ce qui pourrait s'expliquer par la réactivité de ces composés. Kessler et al. (2010) ont également démontré la rapide oxydation de l'érythritol, composé non méthylé d'un des deux 2-MT. Dans le cas du bassin méditerranéen, les fortes concentrations en ozone notamment en été, la forte photochimie de la zone et la présence de particules acides dans l'atmosphère liée aux émissions de sulfates peuvent ainsi contribuer à diminuer la stabilité des traceurs favorisant des processus photochimiques et/ou de chimie hétérogène. La formation d'oligomères et/ou d'organosulfates (Gómez-González et al., 2008; Hatch et al., 2011) en phase particulaire, en condition acide, comme cela a pu être observé au cours de la campagne ChArMEx, peuvent également contribuer à diminuer les concentrations des traceurs de l'isoprène.

Au vu des différents points de discussion, il apparaît essentiel de caractériser un précurseur par un maximum de traceurs. Les paramètres régissant les mécanismes de formation et d'évolution des traceurs doivent ainsi être mieux documentés.

Un dernier point de discussion pouvant être soulevé est d'ordre analytique. L'estimation des concentrations des différents traceurs dans les expériences en chambre de simulation a été réalisée en CI (Jaoui et al., 2005). Les traceurs dans les échantillons du Cap Corse ont été quantifiés en EI pouvant entrainer un biais analytique, potentielle source d'incertitudes supplémentaires.

III.2. Comparaison avec le site de l'O3HP

La méthodologie « Approche traceur » présentée en première partie a également été appliquée pour la campagne Canopée. La liste des traceurs quantifiés dans les échantillons et les nouvelles fractions massiques re-calculées sont répertoriées dans le Tableau 28. Les 2-MT n'ont pu être utilisés dans l'estimation des contributions au COS de l'isoprène, les concentrations obtenues étant inférieures à la LQ.

Tableau 28 : Traceurs utilisés pour la détermination de la contribution de différents précurseurs au carbone organique secondaire à l'O3HP et fractions massiques déterminées à partir des données en chambre de simulation

Précurseurs	Traceurs quantifiés par TD-GC/MS	Fraction massique re-calculée
Isoprène	Acide 2-Méthyglycérique (2-MGA)	$f_{AOS,isoprène}$ = 0,012 ± 0,003 $f_{COS,isoprène}$ = 0,028 ± 0,006
α-Pinène	Acide 3-isopropylpentanedioïque	$f_{AOS,pinène}$ = 0,126 ± 0,067 $f_{COS,pinène}$ = 0,172 ± 0,092
	Acide 3-Acétylpentanedioïque (ou Acide CétonorLimonique)	
	Acide 3-Acétylhexanedioïque (ou Acide Cétolimonique)	
	Acide 3-Hydroxypentanedioïque (HGA)	
	Acide 3-Hydroxy-4,4-diméthylpentanedioïque	
	Acide 3-Méthyl-1,2,3-tricarboxylique (MBTCA)	
	Acide cis-Pinonique (PNA)	
	Acide Pinique (PA)	
Toluène	2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoïque (DHOPA)	$f_{AOS,toluène}$ = 0,004 ± 0,001* $f_{COS,toluène}$ = 0,008 ± 0,003*
Naphtalène	Acide Phtalique	$f_{AOS,naphtalène}$ = 0,021 ± 0,008* $f_{COS,naphtalène}$ = 0,040 ± 0,008*

* Fractions massiques extraites de Kleindienst et al., 2007

Les nouvelles fractions massiques calculées ont ensuite été appliquées aux données terrain. La Figure 94 présente les différentes contributions au carbone organique total des 4 précurseurs. La part du OC non identifiée a été déterminée à partir des mesures Sunset réalisées à l'INERIS.

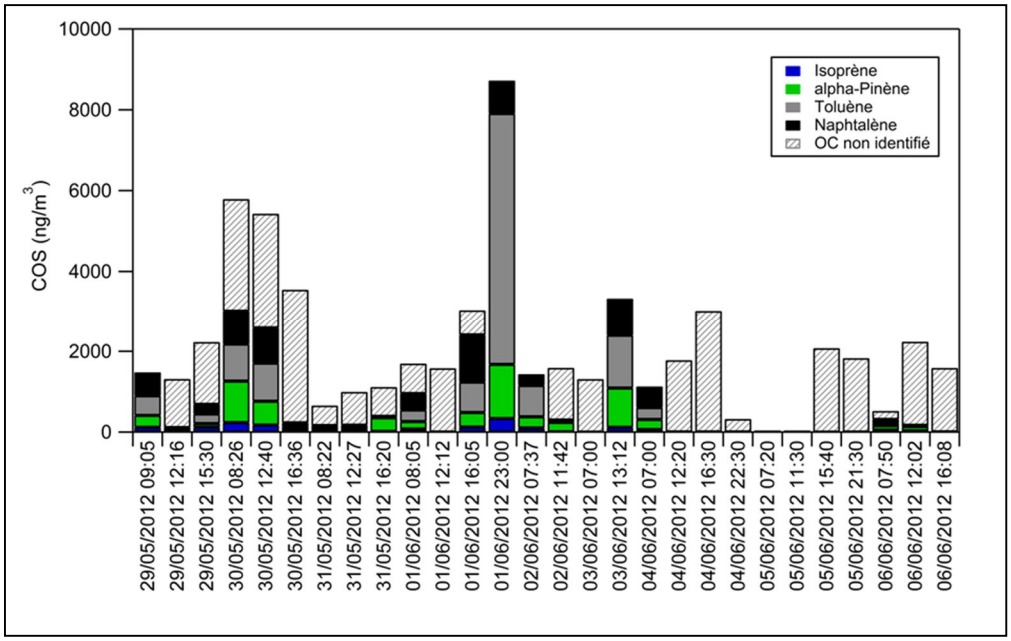


Figure 94 : Contribution au carbone organique secondaire (COS) des différents précurseurs au cours de la campagne Canopée, sur le site de l'O3HP, en Mai-Juin 2012

Comme pour la campagne ChArMEx, la contribution des différents précurseurs est très variable dans le temps. La contribution de l'isoprène au COS est estimée en moyenne au cours de la campagne à 59 ng/m^3 soit une contribution de 3 % à l'OC total. En moyenne l'α-pinène, quant à lui, contribue au COS à hauteur de 256 ng/m^3 soit 15 % de l'OC total. La contribution du toluène au COS est la plus importante sur le site de l'O3HP et est égale à 432 ng/m^3 soit 25 % de l'OC total. Le naphtalène présente également une contribution au COS non négligeable puisqu'il représente en moyenne 246 ng/m^3 soit près de 14 % de l'OC total au cours de la campagne Canopée.

La prédominance des composés anthropiques est nette sur le site de l'O3HP. Leur contribution moyenne s'élève à 68 % du COS total et à 39 % de l'OC. Les précurseurs biogéniques (isoprène et α-pinène) contribuent donc à 32 % au COS et à 18 % à l'OC. Une telle répartition des contributions anthropique/biogénique n'était pas réellement attendue pour un site de prélèvements situé au cœur d'une forêt.

La contribution au COS de l'isoprène présente la même valeur que celle obtenue au cours de la campagne ChArMEx. Or, les concentrations d'isoprène mesurées sur le site de l'O3HP (moyenne à 2 250 ppt) présageaient une contribution plus importante de l'isoprène sur ce site qu'à la station du Cap Corse où la concentration d'isoprène mesurée est nettement plus faible (moyenne à 215 ppt). Différentes hypothèses peuvent être avancées pour expliquer un tel résultat. D'une part, il peut être tout à fait envisageable que les concentrations des traceurs de l'isoprène mesurées dans les échantillons de l'O3HP ne correspondent pas aux émissions d'isoprène locales mais à des émissions transportées. De plus, il a été discuté dans le paragraphe précédent de l'importance du choix des traceurs pour déterminer la contribution d'un précurseur à former du COS. Or dans le cas de la campagne Canopée, les

concentrations obtenues pour les 2-MT étant inférieures à la LQ, elles n'ont pu être prises en considération dans le calcul final.

D'après les résultats obtenus (Figure 94), les concentrations en AOS mesurées sur le site semblent ainsi provenir d'une pollution anthropique importée via du transport longue distance depuis la vallée du Rhône. Ce temps de transport au cours duquel intervient une oxydation progressive de la matière organique conduit à la détection des différents traceurs anthropiques au-dessus de l'O3HP. La contribution de l'α-pinène reste également sensiblement la même sur les deux campagnes de mesures.

La contribution importante des précurseurs anthropiques sur le site de l'O3HP peut s'expliquer en partie par une des limitations citées précédemment, liée à la réactivité des traceurs. La proximité « relative » de l'O3HP des sources de pollution (par rapport à la station du Cap Corse) permettrait l'échantillonnage de masses d'air suffisamment âgées pour permettre la formation des traceurs anthropiques ciblés mais suffisamment jeunes pour éviter leur consommation. À l'inverse, le temps de parcours entre la station des Éoliennes, au Cap Corse, et les régions anthropisées et fortement émettrices est peut-être trop important pour détecter ce type de composés. Par exemple, les masses d'air en provenance du nord de l'Italie ou du sud de la France transitent au-dessus de la mer pendant 10 à 20h avant d'atteindre le site de mesure. Les traceurs pourraient ainsi être formés au cours des premières heures du transport de ces masses d'air puis éliminés avant de pouvoir être mesurés à la station. En outre, les conditions acides liées à la présence des ions sulfates et nitrates au-dessus de la mer pourraient favoriser la formation d'oligomères au détriment des traceurs recherchés. Des études complémentaires sur les cinétiques et les mécanismes d'évolution de la matière particulaire sont donc là encore nécessaires afin de mieux comprendre l'origine du carbone organique secondaire.

Les résultats obtenus dans le cadre de cette approche « traceurs » permettent de renseigner globalement l'origine du carbone organique secondaire mesuré au-dessus des deux stations de prélèvements. Néanmoins, il apparaît primordial de mieux renseigner les voies de formation et d'évolution des composés traceurs. Des exercices de modélisation permettant de « remonter » géographiquement au lieu de formation des traceurs pourraient également s'avérer particulièrement enrichissants.

IV. Facteurs statistiques AMS ou ACSM et échelle moléculaire : recherche de corrélations

La quantité d'informations générées par l'emploi d'AMS ou ACSM conduit généralement à mettre en œuvre des méthodologies de traitement de données basées sur des approches statistiques et aboutissant à des facteurs statistiques plus ou moins robustes. L'objectif de cette partie est de chercher à donner un sens physico-chimique aux différents facteurs statistiques générés à partir des données AMS ou ACSM. Pour y parvenir, le travail s'est orienté sur la recherche de corrélations entre ces facteurs avec les composés quantifiés à l'échelle moléculaire en phase particulaire. Contrairement à la campagne Canopée, la présence sur site d'un AMS et d'un ACSM, au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, constitue l'opportunité pour cette recherche de corrélations.

IV.1. Étude des ratios O/C et H/C au Cap Corse

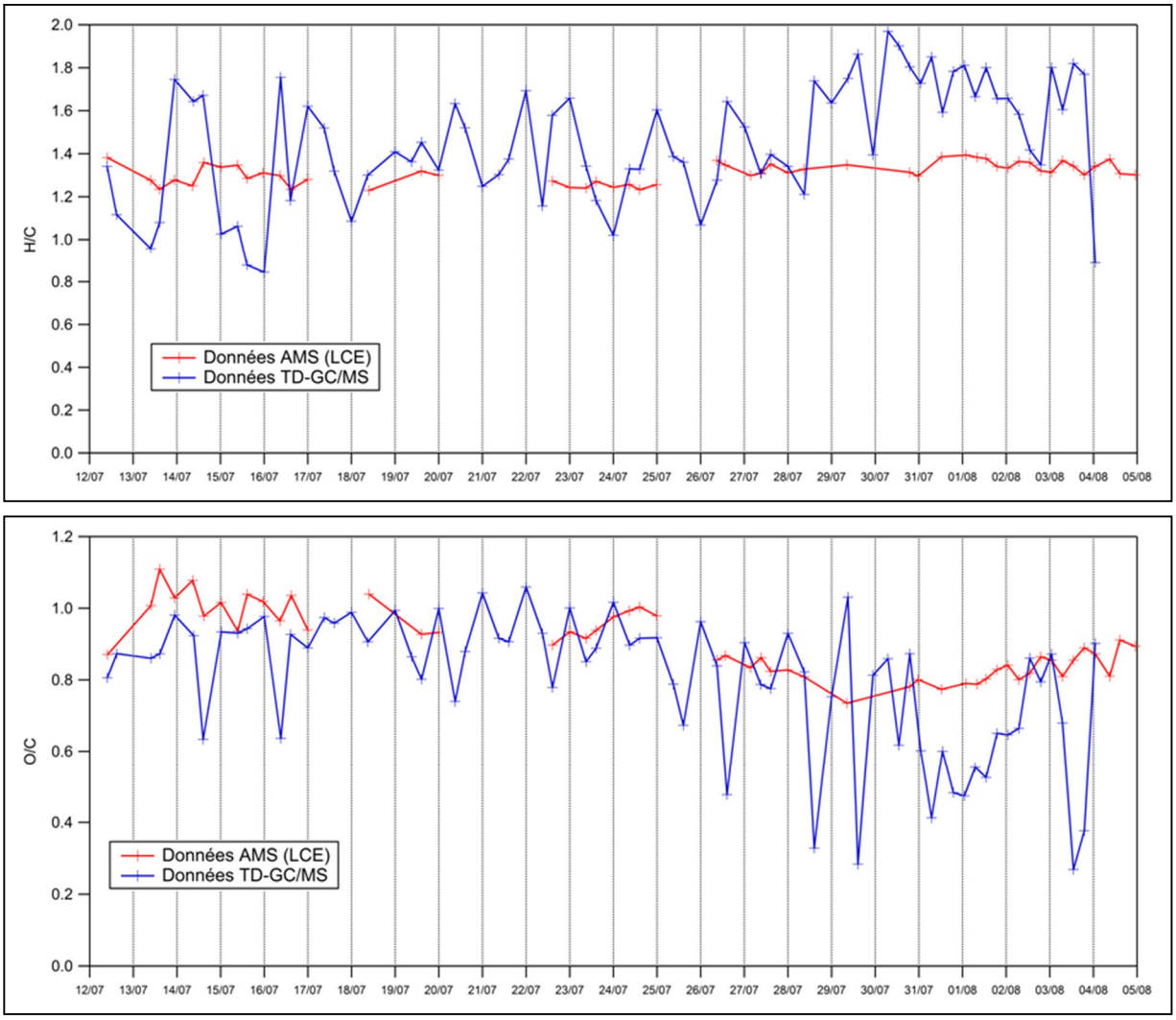


Figure 95 : Évolutions temporelles des ratios H/C (haut) et O/C (bas) au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013

Les données obtenues par AMS (données LCE) permettent de déterminer les évolutions temporelles des rapports H/C et O/C dans les PM_1 au cours de la campagne.

Les concentrations des composés quantifiés par TD-GC/MS en phase particulaire sont dominées par celle de l'acide oxalique. L'inter-comparaison des concentrations obtenues par TD-GC/MS et IC conduit à l'obtention d'un profil et d'une gamme de concentrations similaires. La concentration de l'acide oxalique déterminée par IC est néanmoins, deux fois plus faible que celle mesurée par TD-GC/MS. La mesure IC apparaissant comme plus robuste pour ce composé, les concentrations déterminées par TD-GC/MS ont, dans cette approche uniquement, été divisées par deux. La Figure 95 présente à la fois les données obtenues par AMS ainsi que celles déterminées à partir des données par TD-GC/MS.

Sur l'ensemble de la campagne, les données AMS permettent de déterminer des ratios moyens H/C et O/C respectivement de 1,3 et 0,9. Les données TD-GC/MS donnent des ratios moyens H/C et O/C égaux respectivement à 1,5 et 0,8. Les résultats obtenus sont plus élevés lors de l'analyse par TD-GC/MS pour le ratio H/C. Kostenidou et al. (2015b) ont observé, lors d'une étude dans le bassin est de la Méditerranée, un ratio O/C égal à 0,50 sur un site localisé à plus de 220 km d'Athènes et un ratio de 0,47 à Athènes. Les données obtenues aussi bien par AMS que par TD-GC/MS mettent en évidence un ratio plus important suggérant un état d'oxydation de la matière organique plus avancé.

De manière à comparer les données obtenues par TD-GC/MS avec celles par AMS, la Figure 96 présente la corrélation du rapport H/C en fonction du rapport O/C pour les deux types de mesures.

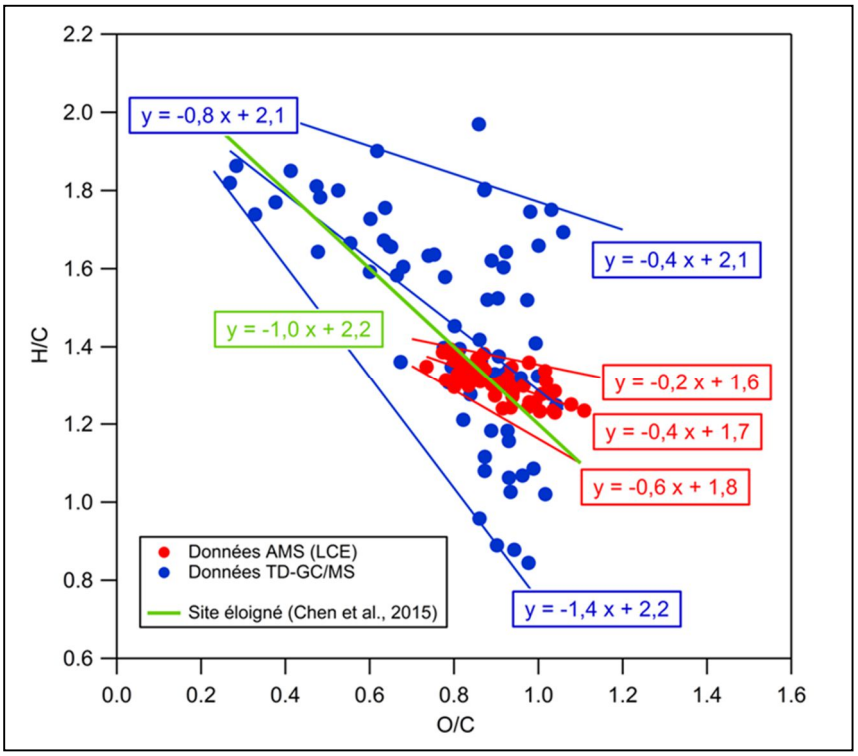


Figure 96 : Corrélation entre les ratios H/C et O/C à partir des données AMS (LCE ; en rouge) et par TD-GC/MS (en bleu) au cours de la campagne ChArMEx - Comparaison avec données de la littérature (droite verte) (Chen et al., 20016)

Il apparait assez nettement que la gamme déterminée à partir de l'AMS est plutôt restreinte au regard de celle obtenue par TD-GC/MS. Une des explications possibles réside dans le fait que l'AMS ne permet la caractérisation que des PM_1 alors que l'analyse par TD-GC/MS permet l'étude d'une gamme plus large de tailles de particules ($PM_{2,5}$). Par rapport à d'autres campagnes rapportées dans la littérature (Chen et al., 2015), il est frappant d'observer que les mesures AMS restent confinées pour le ratio H/C entre 1,2 et 1,4. Au contraire si l'on compare les résultats obtenus par TD-GC/MS à la littérature, on observe que la composition élémentaire se distribue selon une corrélation proche de celle trouvée en milieu rural éloigné (Figure 96) (Chen et al., 2015).

IV.2. Recherche de corrélations entre les différents facteurs et l'échelle moléculaire

IV.2.a. Corrélations entre les facteurs ACSM et les composés à l'échelle moléculaire

Afin de mieux comprendre la nature chimique des espèces qui régissent les facteurs générés par PMF à partir des données AMS et ACMS, on a cherché à mettre en évidence des corrélations entre ces facteurs et les données obtenues à l'échelle moléculaire en phase particulaire. Une étude a d'ores et déjà été menée en Belgique (van Drooge et al., 2012) et a permis de montrer le caractère secondaire du facteur OOA en le corrélant avec la somme des acides di-carboxyliques (R^2 = 0,9, n=11).

IV.2.a.i. Composés Hydroxylés

Dans un premier temps, la recherche de corrélation s'est portée sur les données obtenues par ACSM qui présentent une solution à 3 facteurs : HOA, SV-OOA et LV-OOA (cf. définitions dans le paragraphe I.3.b.iii Traitement statistique des mesures p.69). Cette analyse aboutit dans le cas de la somme des acides di-carboxyliques (excepté l'acide oxalique) à une bonne corrélation avec le facteur LV-OOA sur l'ensemble de la campagne (R^2 = 0,6 ; n = 72) (Figure 97 en haut à gauche).

Si on s'intéresse de plus près aux prélèvements en fonction du moment de la journée, on observe une légère amélioration des corrélations avec le facteur LV-OOA lorsque les acides di-carboxyliques sont associés aux acides tricarboxyliques la nuit (Tableau 29, Figure 97 et Figure 98).

Tableau 29 : Récapitulatif des coefficients de corrélation obtenus entre le facteur LV-OOA (données ACSM, LSCE) et la somme des acides di-carboxyliques associée ou non à celle des acides tricarboxyliques (données TD-GC/MS) au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013

Somme obtenue par TD-GC/MS (ng/m³)	Corrélation avec le facteur LV-OOA (µg/m³)			
	Ensemble de la campagne	Matin	Après-midi	Nuit
Acides Di-carboxyliques	0,61	0,62	0,69	0,59
Acides di-carboxyliques + tricarboxyliques	0,61	0,64	0,66	0,69

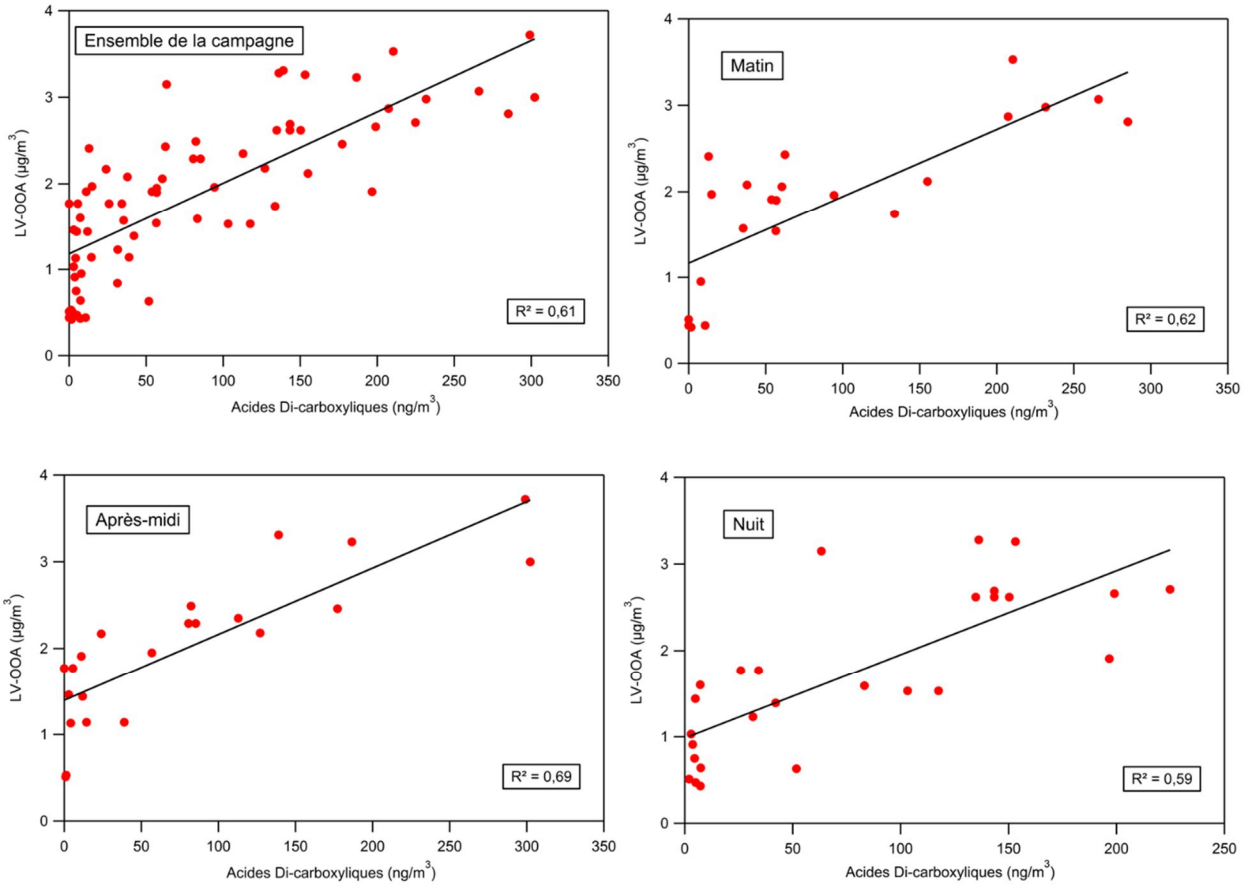


Figure 97 : Corrélations entre le LV-OOA et la somme des acides di-carboxyliques quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, Été 2013

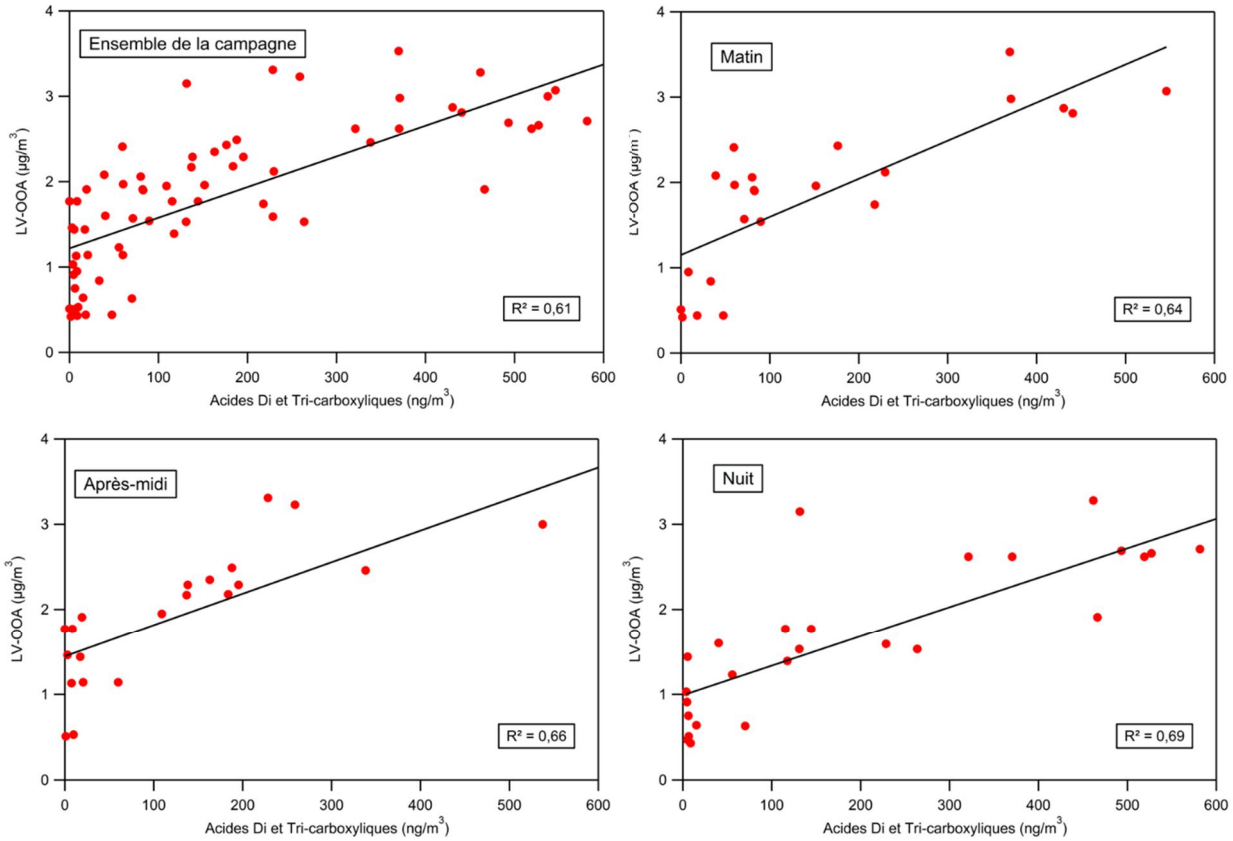


Figure 98 : Corrélations entre le LV-OOA et la somme des acides di et tri-carboxyliques quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne ChARMEx, au Cap Corse, Été 2013

Ces différentes corrélations suggèrent que le facteur LV-OOA serait représentatif de la présence de composés avec un état d'oxydation avancé au cours de la journée. Les variations de corrélation entre les périodes de la journée peuvent être dues à des masses d'air aux caractéristiques différentes mais également à une dynamique atmosphérique particulière au Cap Corse (cf. IV.2.b. Étude de la dynamique atmosphérique au Cap Corse p.251).

Aucune corrélation entre le LV-OOA et la somme des acides mono-carboxyliques n'a pu être mise en évidence (Figure 99 gauche). L'hypothèse que ces composés ne présentent pas un état d'oxydation assez avancé et une volatilité trop importante pour se présenter dans le LV-OOA peut être envisagée. Néanmoins, ces composés ne présentent aucune corrélation non plus avec le SV-OOA (Figure 99 droite).

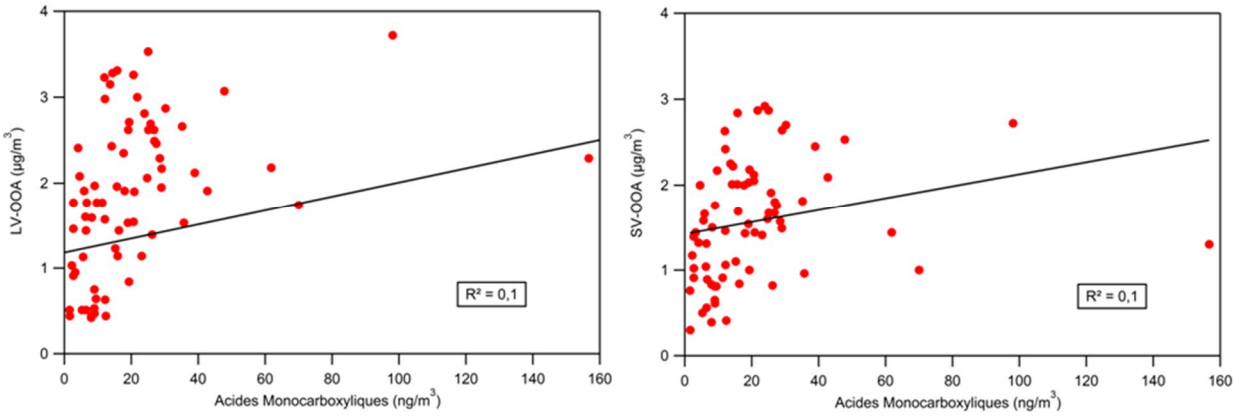


Figure 99 : Corrélation entre les facteurs LV-OOA (gauche) ou SV-OOA (droite) (données ACSM, LSCE) et la somme des acides monocarboxyliques quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013

IV.2.a.ii. Composés carbonylés

La recherche de corrélation dans le cas des composés carbonylés s'est avérée plus difficile. Au cours de la campagne, la somme de l'ensemble des différents composés carbonylés (aldéhydes et cétones), en phase particulaire, ne présente pas de bonne corrélation ni avec le SV-OOA (R^2 = 0,3) ni avec le LV-OOA (R^2 = 0,2). Néanmoins, la recherche de corrélation entre les composés carbonylés et les facteurs ACSM a conduit à l'identification d'une concordance entre la somme de certains composés spécifiques et les facteurs SV ou LV-OOA (Tableau 30).

Tableau 30 : Récapitulatif des composés sélectionnés parmi les aldéhydes et des cétones

Sélection Aldéhydes	Sélection Cétones
MACR, Propanal, 2-Méthylpropanal, 2-Méthylbutanal, Méthylglyoxal	MVK, Nopinone, 3-Méthyl-2-butanone

La sélection d'aldéhydes et de cétones comprend des composés d'origine biogénique principalement, notamment des produits de première génération (par exemple la MACR, la MVK et la nopinone). Sur l'ensemble de la campagne, cette sélection de composés corrèle avec les facteurs SV-OOA et LV-OOA de l'ACSM avec un R^2 égal à 0,6 dans les deux cas. Comme pour les acides di et tricarboxyliques, ces aldéhydes et cétones corrèlent plus ou moins bien avec les différents facteurs en fonction du moment du prélèvement. Le Tableau 31 et la Figure 100 récapitulent l'ensemble des corrélations obtenues entre les facteurs de l'ACSM et la sélection de composés carbonylés (cf. Tableau 30) quantifiés par TD-GC/MS.

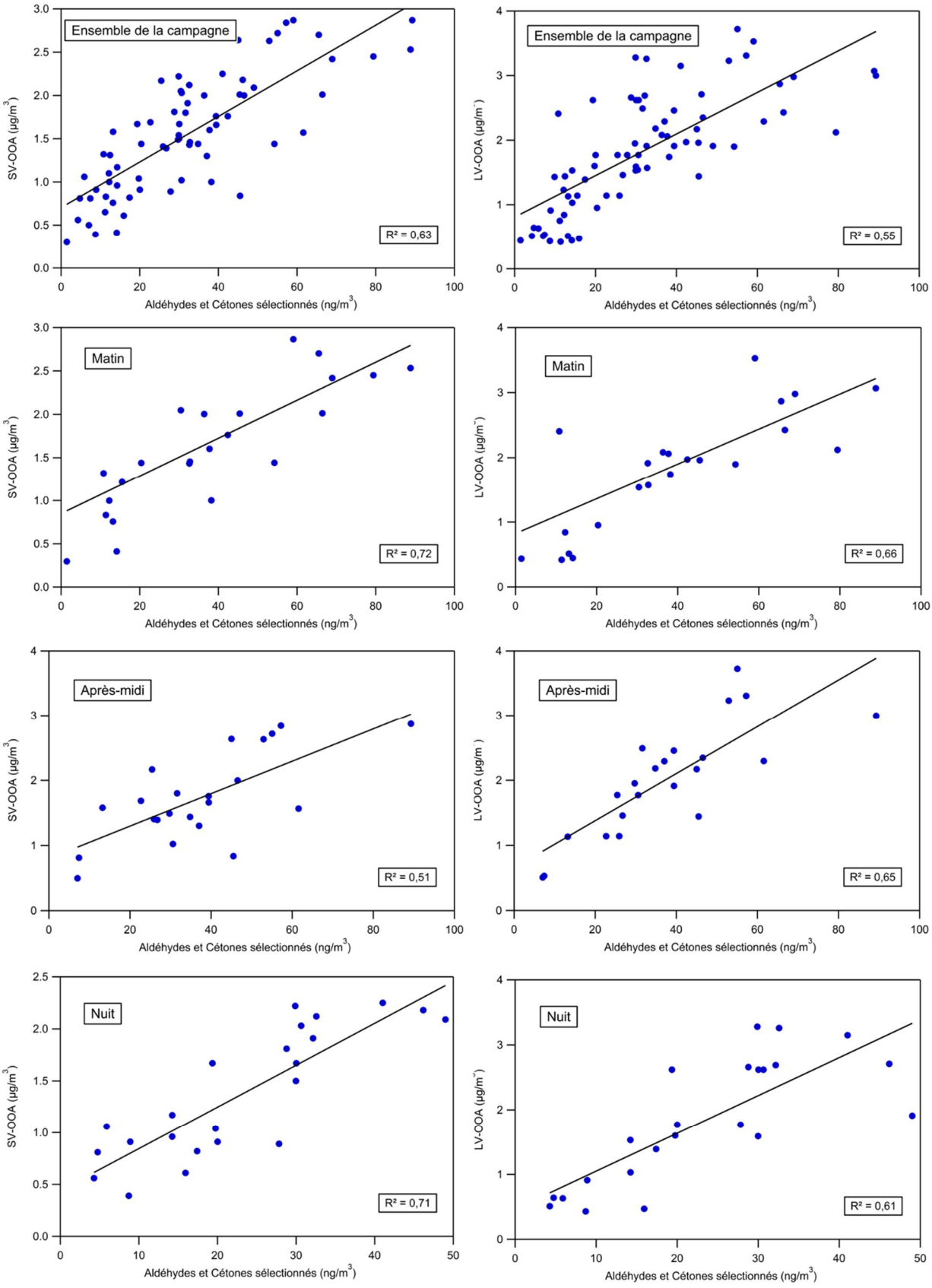


Figure 100 : Corrélations entre SV ou LV-OOA et la somme des aldéhydes et cétones sélectionnés quantifiés par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx, Été 2013

Tableau 31 : Récapitulatif des coefficients de corrélation obtenus entre le facteur SV-OOA ou LV-OOA (données ACSM, LSCE) et les composés carbonylés répertoriés dans le Tableau 30 (données TD-GC/MS) au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013

Facteur ACSM ($\mu g/m^3$)	Somme des composés carbonylés sélectionnés (ng/m^3)			
	Ensemble Campagne*	Matin*	Après-midi	Nuit
SV-OOA	0,63	0,72	0,51	0,71
LV-OOA	0,55	0,66	**0,65**	0,61

* Prélèvement du 22/07 Matin supprimé

Le prélèvement du 22 juillet matin apparaissait aberrant au vu de la répartition des autres points de mesures, il a été supprimé dans le cadre de cette analyse. Ainsi au cours de la journée, la somme des aldéhydes et des cétones sélectionnés corrèle de façon équivalente avec le facteur LV-OOA quel que soit le moment de la journée. Dans le cas du facteur SV-OOA, les meilleures corrélations sont obtenues le matin et la nuit.

IV.2.b. Étude de la dynamique atmosphérique au Cap Corse

Afin d'identifier de nouvelles corrélations entres les facteurs ACSM et AMS et les composés quantifiés à l'échelle moléculaire par TD-GC/MS, la question de la dynamique atmosphérique au Cap Corse s'est posée. Au cours de la journée, la station, située à 530 m d'altitude, peut soit être influencée par la couche limite marine soit se trouver en troposphère libre (Nicolas, 2013). Dans son étude, Nicolas (2013) estime le passage d'une couche à l'autre à partir du nombre de particules et de la mesure BC.

La Figure 101 présente les variabilités horaires moyennes (en heures UTC) du nombre de particules mesuré par CPC (données LA), du BC (données Sunset, LSCE) et de l'humidité relative. Pour ces trois paramètres, une diminution significative est observée entre 22 h et 23 h suggérant une diminution de la hauteur de la couche limite marine et le potentiel passage du site de prélèvement en troposphère libre. Entre 4 h et 6 h (UTC), un début d'augmentation pour les différents paramètres est observé suggérant l'arrivée de la couche limite marine à la station.

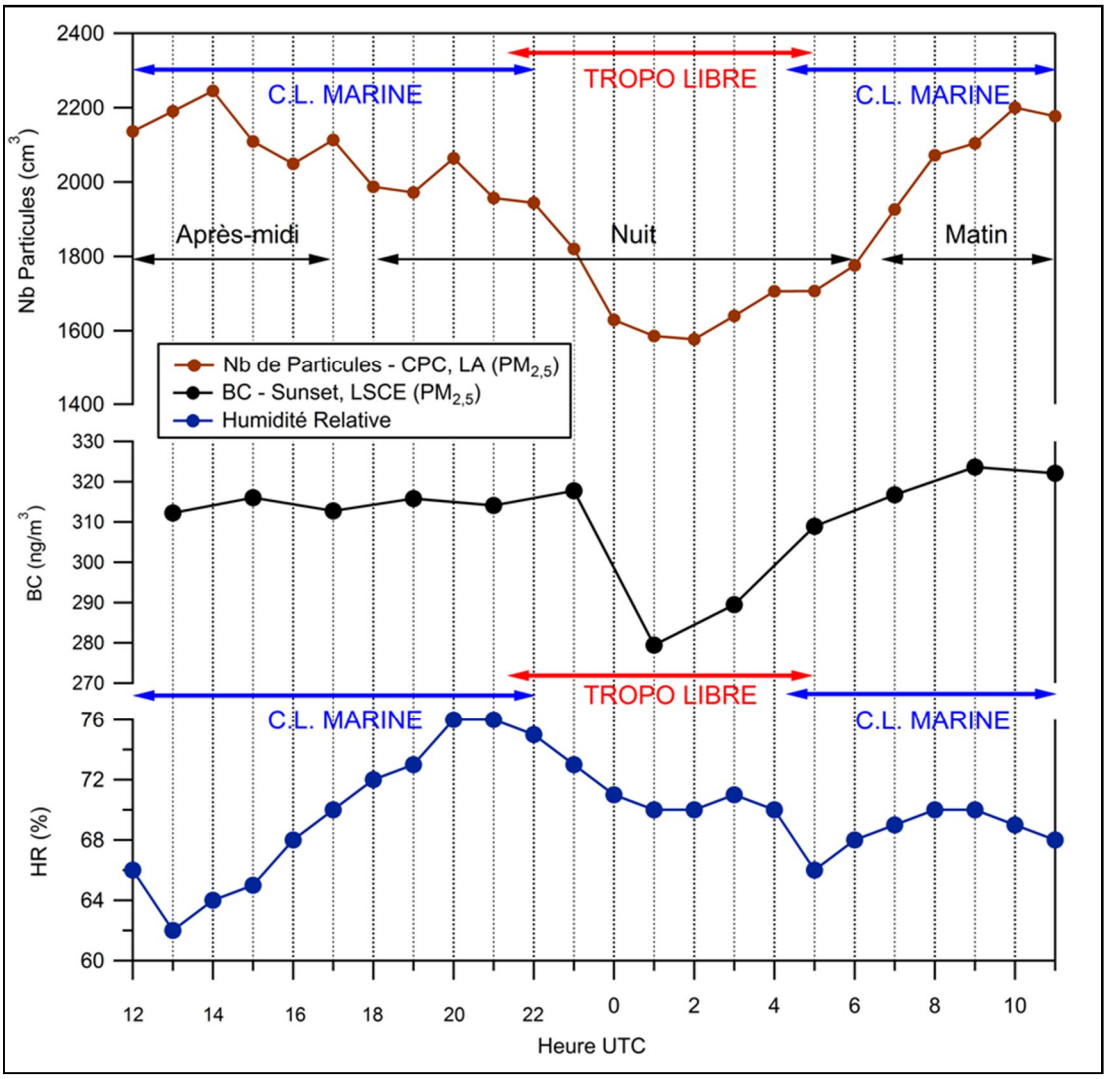


Figure 101 : Variabilité horaire moyenne du nombre de particules (données CPC, LA), du BC (données Sunset, LSCE) et de l'humidité relative au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013.

Les flèches bleues et rouges correspondent à une hypothèse sur la couche influençant la station à un moment donné. Les flèches noires correspondent aux prélèvements réalisés par TD-GC/MS.

À partir de l'étude des données de la Figure 101, sur la moyenne de la campagne ChArMEx, les prélèvements réalisés le matin et ceux l'après-midi correspondraient à une dynamique atmosphérique liée à la présence de la couche limite à la station. Dans le cas des prélèvements de nuit, les prélèvements réalisés correspondraient à la fois à la couche limite mais également à la troposphère libre. Une étude, avec les paramètres présentés en Figure 101, a été réalisée jour par jour pour chaque prélèvement de manière à déterminer plus précisément quelle couche influence la station (Tableau 32).

Tableau 32 : Classification des prélèvements en fonction de la couche atmosphérique influençant la station : couche limite atmosphérique ou troposphère libre, au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, Été 2013

Prélèvement	Couche Limite Atmosphérique		Troposphère Libre ou les deux	
	Juillet	Août	Juillet	Août
Matin	12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 21, 23, 25, 26, 28	03	17, 19, 22, 24, 27, 29, 30, 31	01, 02, 04
Après-midi	12, 13, 15, 16, 17, 20, 21, 22, 23, 27, 31	01, 02, 03, 04	14, 19, 24, 25, 26, 28, 29, 30	/
Nuit	le 29 de 18h au 30 à 4h	le 02 de 16 à 22h le 03 de 22h au 04 à 4h	Toutes les autres nuits	

L'objectif est de vérifier dans quelle mesure la dynamique atmosphérique pourrait avoir une influence sur les corrélations présentées dans les parties précédentes.

IV.2.c. Influence de la dynamique atmosphérique sur les corrélations entre facteurs ACSM et composés à l'échelle moléculaire

À partir de la classification réalisée (Tableau 32), de nouvelles corrélations ont été recherchées uniquement pour les prélèvements correspondant à une influence de la couche limite atmosphérique à la station du Cap Corse. Les prélèvements de nuit, effectués à la fois en troposphère libre et en couche limite atmosphérique, ne sont donc pas concernés.

IV.2.c.i. Composés hydroxylés

Dans le cas des composés hydroxylés, pour les corrélations entre la somme des acides di-carboxyliques et celle des acides di-carboxyliques et tricarboxyliques, les résultats tenant compte de la dynamique atmosphérique sont présentés Figure 102 et Figure 103. Le Tableau 33 récapitule l'ensemble des coefficients présentés tenant compte ou non de la dynamique atmosphérique à la station du Cap Corse au cours de l'Été 2013.

Tableau 33 : Récapitulatif des coefficients de corrélation obtenus entre le facteur LV-OOA (données ACSM, LSCE) et la somme des acides di-carboxyliques associée ou non à celle des acides tricarboxyliques (données TD-GC/MS) tenant compte ou non de la dynamique atmosphérique au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013

(CLA : Couche Limite Atmosphérique ; TL : Troposphère Libre)

Somme obtenue par TD-GC/MS (ng/m³)	Corrélation avec le facteur LV-OOA (µg/m³)					
	Ensemble de la campagne		Matin		Après-midi	
	CLA + TL	CLA	CLA + TL	CLA	CLA + TL	CLA
Acides Di-carboxyliques	0,61	0,64	0,62	0,67	0,69	0,58
Acides di-carboxyliques + tricarboxyliques	0,61	0,66	0,64	0,71	0,66	0,60

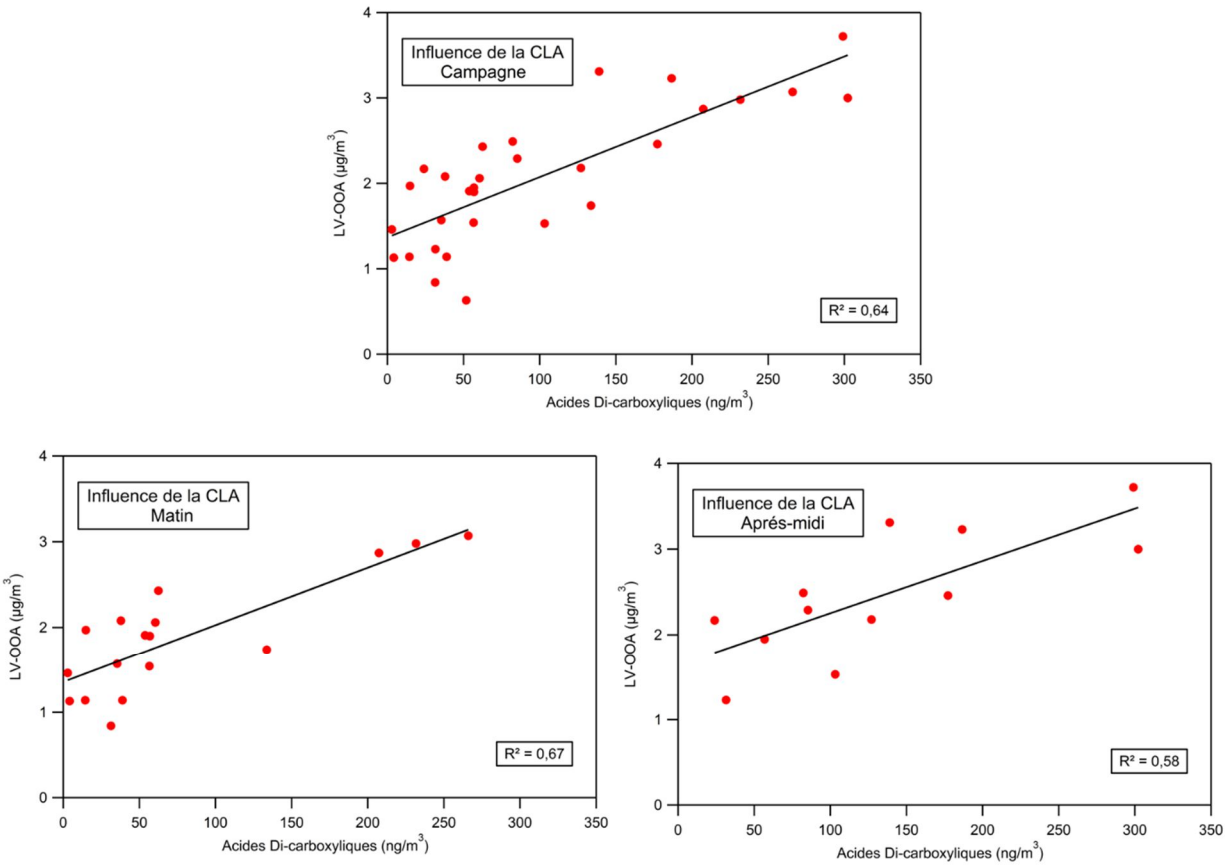


Figure 102 : Corrélations entre le LV-OOA et la somme des acides di-carboxyliques quantifiés par TD-GC/MS en tenant compte uniquement des prélèvements pour lesquels la station est en couche limite atmosphérique au cours de la campagne ChArMEx, au Cap Corse, Été 2013

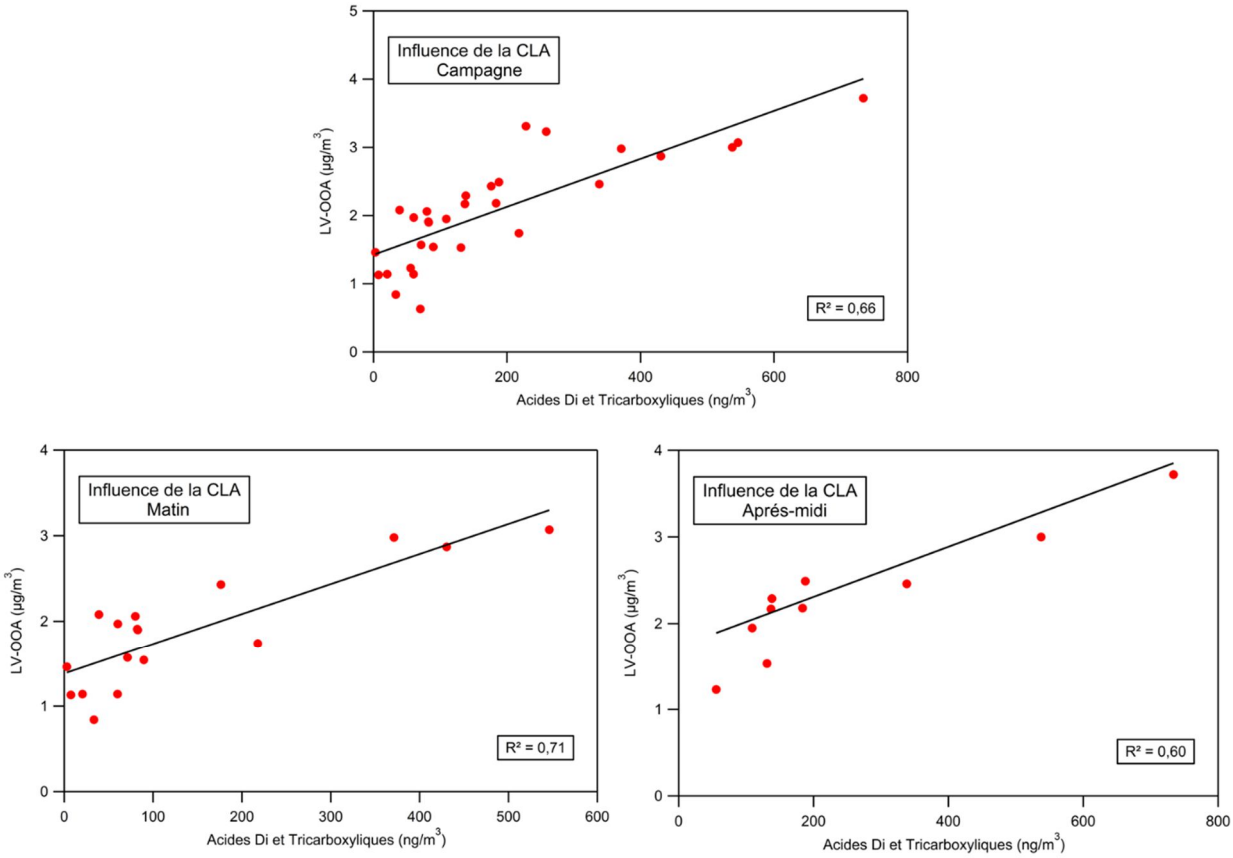


Figure 103 : Corrélations entre le LV-OOA et la somme des acides di et tri-carboxyliques quantifiés par TD-GC/MS en tenant compte uniquement des prélèvements pour lesquels la station est en couche limite atmosphérique au cours de la campagne ChARMEx, au Cap Corse, Été 2013

Dans le cas des acides di ou tricarboxyliques, la prise en compte de la dynamique atmosphérique ne modifie pas les observations réalisées auparavant. L'étude de l'influence de la dynamique atmosphérique à la station permet de « nettoyer » le signal et de faire ressortir plus nettement les constatations déjà observées.

IV.2.c.ii. Composés carbonylés

Dans le cas des composés carbonylés sélectionnés, les résultats tenant compte de la dynamique atmosphérique sont présentés sur la Figure 104 et les coefficients R^2 sont récapitulés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Récapitulatif des coefficients de corrélation obtenus entre le facteur SV-OOA ou LV-OOA (données ACSM, LSCE) et les composés carbonylés sélectionnés (données TD-GC/MS) en tenant compte ou non de la dynamique atmosphérique au cours de la campagne ChArMEx, Cap Corse, Été 2013

(CLA : Couche Limite Atmosphérique ; TL : Troposphère Libre)

Facteur ACSM (µg/m³)	Somme des composés carbonylés sélectionnés (ng/m³)					
	Ensemble Campagne		Matin		Après-midi	
	CLA + TL	CLA	CLA + TL	CLA	CLA + TL	CLA
SV-OOA	0,63	0,59	0,72	0,55	0,51	0,68
LV-OOA	0,55	0,68	0,66	0,88	0,65	0,65

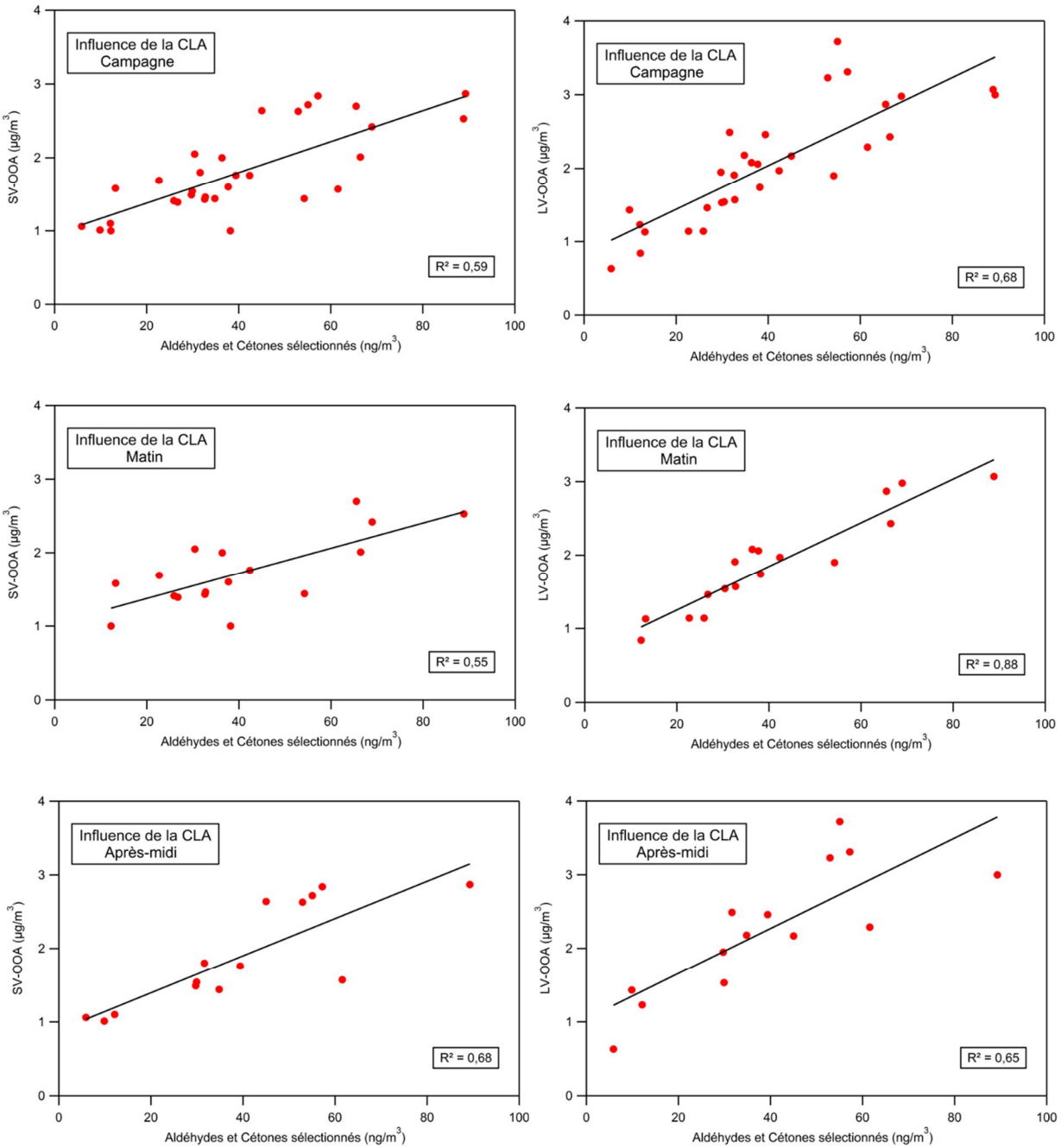


Figure 104 : Corrélations entre SV ou LV-OOA et la somme des aldéhydes et cétones sélectionnés quantifiés par TD-GC/MS en tenant compte de la dynamique atmosphérique au cours de la campagne ChArMEx, Été 2013

Pour les composés carbonylés sélectionnés, l'influence de la dynamique atmosphérique semble modifier ce qui a pu être préalablement observé. Sur l'ensemble de la campagne et dans le cas des prélèvements réalisés le matin, les carbonylés sélectionnés semblaient mieux corréler avec le SV-OOA si l'on ne tenait pas compte de la dynamique atmosphérique à la station or maintenant, c'est le LV-OOA qui semble présenter de meilleures corrélations.

IV.2.d. Conclusion

Cette recherche de corrélation entre composés à l'échelle moléculaire en phase particulaire avec les facteurs SV et LV-OOA a pu mettre en évidence de bons accords avec certains aldéhydes et cétones et les acides di et tri-carboxyliques à l'échelle de la journée. Ces corrélations mettent en évidence que les facteurs SV et LV-OOA au Cap Corse sont caractérisés par un état d'oxydation avancé avec des ratios O/C moyens égaux à 0,3 pour les aldéhydes et les cétones sélectionnés et 0,9 pour les acides di et tricarboxyliques. Dans la littérature, Hayes et al. (2013) à Pasadena mettent en évidence des ratios O/C pour les facteurs SV et LV-OOA respectivement égaux à 0,38 et 0,80. Des résultats similaires sont obtenus à Barcelone (0,32/0,75), à New York (0,38/0,68) et à Riveside (0,29/0,72) (Hayes et al., 2013). Han et al. (2014) mettent en évidence, quant à eux, des ratios égaux respectivement à 0,45/0,67 dans une forêt au Japon alors que Decesari et al. (2014) déterminent des ratios O/C respectivement égaux à 0,37/0,74 pour les facteurs SV et LV-OOA, dans la vallée du Pô en Italie.

D'après les ratios O/C obtenus, les aldéhydes et les cétones devraient être proches du SV-OOA en raison de leur état d'oxydation. Néanmoins, il a pu être montré qu'en tenant compte de la dynamique atmospéhrique au Cap Corse, ces composés corrèlent mieux avec le LV-OOA. Des études complémentaires doivent être menées avec un jeu de données plus conséquent.

V. Synthèse générale

L'obtention du jeu de données par TD-GC/MS, à l'échelle moléculaire, permet d'apporter des éclaircissements sur plusieurs aspects de la chimie atmosphérique notamment au Cap Corse et au cours de la campagne Canopée.

Dans un premier temps, l'étude de la réactivité d'OH met en évidence le rôle des composés quantifiés par TD-GC/MS dans les processus de transformations chimiques atmosphériques en phase gazeuse. Au cours des campagnes de mesures Canopée et ChArMEx, les valeurs obtenues de réactivité d'OH calculée sont comparables mais les contributions à la réactivité totale sont fortement différentes entre les deux sites de mesures. La station du Cap Corse étant influencée par un nombre plus important de masses d'air âgées que le site de l'O3HP, la contribution des composés quantifiés par TD-GC/MS, c'est-à-dire des composés les plus oxydés, représente ainsi presque 50 % de la réactivité totale d'OH à la station des Éoliennes, contre 10 % à l'O3HP illustrant d'une manière originale les différences attendues entre un site en champ proche (relativement) et en champ éloigné. Il a été également mis en évidence le rôle clé des aldéhydes dans ces processus de réactivité en phase gazeuse.

Dans un deuxième temps, la caractérisation de la phase particulaire à l'échelle moléculaire a permis de mettre en évidence des typologies de sites aux spécificités différentes entre les deux campagnes de mesures avec un stade d'oxydation beaucoup plus avancé pour le site du Cap Corse. La matière particulaire identifiée par TD-GC/MS au cours de la campagne ChArMEx est ainsi principalement composée d'acides di-carboxyliques alors que sur le site de l'O3HP, celle-ci est majoritairement composée d'aldéhydes. Ces différences illustrent sans ambigüité combien, en zone proche des sources, la matière organique qui constitue l'aérosol atmosphérique a tendance à être moins oxydée qu'en zone éloignée. Dans ce dernier cas, il est important de rappeler ici combien la présence des acides carboxyliques est significative. Cette étude vient en effet s'ajouter à toutes celles qui observent que cette famille de composés est majeure dès qu'on s'intéresse à des masses d'air ayant subi un vieillissement atmosphérique significatif (Baboukas et al., 2000; Chebbi et Carlier, 1996; Edney et al., 2003; Hansen et al., 2014a; Kuo et al., 2011; Legrand et al., 2005; Satsumabayashi et al., 1989; Yan et al., 2016). Or les modèles explicites qui ambitionnent de simuler ce vieillissement ne prédisent que des quantités d'acides carboxyliques tout à fait mineures. Cette défaillance chronique des modèles s'explique par le fait que le spectre des réactions chimiques connues produisant des acides est assez restreint (l'ozonolyse et les réactions des aldéhydes avec HO_2 essentiellement). Les observations, réalisées dans le cadre de ce travail de thèse, doivent alerter sur deux points : soit il manque des processus essentiels en phase gazeuse conduisant à la formation d'acides, soit il existe des processus en phase particulaire permettant l'oxydation des carbonylés en acides carboxyliques.

Le partage des composés entre phase gazeuse et phase particulaire a également pu être abordé dans ce dernier chapitre. Il est retranscrit dans ce manuscrit via le calcul des coefficients de partage expérimentaux. La comparaison de ces coefficients déterminés expérimentalement avec ceux déterminés par les modèles a permis de mettre en évidence de très larges écarts entre les deux méthodes. Ces différences entre expérience et théorie remettent clairement en question la validité de l'équilibre entre la phase gazeuse et particulaire sur laquelle est basée l'évaluation de la masse d'AOS dans de nombreux modèles de chimie atmosphérique.

L'approche « traceurs » a permis, quant à elle, d'estimer la contribution des différents précurseurs à la formation de l'AOS au Cap Corse et à l'O3HP. La méthode alors employée permet d'apporter des informations fondamentales pour agir au final sur les niveaux de PM mesurés. Il a été, par exemple, mis en évidence la contribution importante des traceurs anthropiques sur le site de l'O3HP ce qui n'était pas forcément attendu pour un site émetteur de biogéniques. Des axes d'amélioration de la méthodologie employée notamment concernant l'identification de nouveaux traceurs pour les sources anthropiques sont encore à prévoir de manière à palier certaines limitations de la méthode présentée dans ce chapitre.

Pour finir, les corrélations entre l'échelle moléculaire et les facteurs de l'ACSM ont permis de mettre en évidence des corrélations entre les acides di et/ou tricarboxyliques avec le facteur LV-OOA. Dans le cas des composés carbonylés, la recherche de corrélations a mis en évidence des corrélations aussi bien avec le SV-OOA qu'avec le LV-OOA. Il semblerait que l'influence de la dynamique atmosphérique soit plus importante dans le cas des composés carbonylés que dans celui des hydroxylés et qu'elle doive ainsi être prise en compte lors de la recherche de telles corrélations.

L'application de la méthode de prélèvement et d'analyse par TD-GC/MS, au cours de deux campagnes de mesures, a permis de mettre en évidence l'apport, quel que soit le type de site, d'un jeu de données permettant la caractérisation à l'échelle moléculaire à la fois de la phase gazeuse et de la phase particulaire dans une région sensible telle que le bassin méditerranéen. L'emploi de cette méthode innovante de prélèvements et de mesures appliquée à d'autres sites d'études permettrait ainsi d'apporter des éléments de réponse fondamentaux sur la caractérisation de l'état d'oxydation de la matière organique en phase gazeuse et particulaire.

Conclusions & Perspectives

Les objectifs de la thèse étaient de renseigner les modes de formation et d'évolution de l'AOS et sa composition chimique à l'échelle moléculaire. Pour répondre à ces problématiques, le bassin méditerranéen avait été sélectionné comme région du fait de la forte photochimie notamment en été et des sources de COV très intenses, à la fois biogéniques et anthropiques, favorisant ainsi la formation d'AOS dans l'atmosphère.

Au final, la stratégie expérimentale mise en place a permis d'identifier et de quantifier par TD-GC/MS de nombreux composés oxygénés, dans le bassin méditerranéen, permettant la caractérisation de l'état d'oxydation de la matière organique pour deux sites de mesures aux caractéristiques contrastées. Les deux campagnes de terrain se sont tenues dans le cadre des projets Canopée et ChArMEx, tous deux impliquant d'autres équipes de recherche travaillant sur la caractérisation de l'atmosphère. Au cours de ces deux campagnes de terrain, le déploiement de la méthode de prélèvements et d'analyse développée dans un précédent travail de thèse (Rossignol, 2012) a permis de réaliser cette caractérisation, à l'échelle moléculaire, simultanément dans les phases gazeuse et particulaire. Les optimisations apportées à la méthode initiale dans le cadre de ce travail de thèse avec notamment la mise en place d'un étalonnage interne ont permis de rendre la méthode de quantification plus robuste. Les exercices d'inter-comparaison avec les autres équipes ont notamment conduit à la validation des gammes de concentrations obtenues pour plusieurs composés communs.

Ce travail de thèse a finalement permis d'identifier au total plus d'une centaine de composés oxygénés, polyfonctionnels allant de C_2 à C_{18} en phases gazeuse et particulaire, toutes campagnes confondues. Si l'identification des composés a conduit sur les deux sites à des molécules très proches par rapport à leur structure chimique, les concentrations rencontrées selon les familles de composés varient d'un site de prélèvements à l'autre. Dans le cadre de l'ANR Canopée, il a pu être mis en évidence que le site de l'O3HP était principalement caractérisée par la présence en phase particulaire d'aldéhydes (50 % des composés oxygénés) et d'acides di-carboxyliques (20 %). Dans le cadre du projet ChArMEx, au Cap Corse, la station des Éoliennes présentait une matière organique à un stade d'oxydation plus avancé avec la quantification de nombreux composés hydroxylés en phase particulaire, tels que des acides di-carboxyliques ou tricarboxyliques, qui représentaient près de 65 % de la masse des composés oxygénés mesurés par TD-GC/MS. Cet état d'oxydation avancé de la matière particulaire au Cap Corse traduit ainsi la présence d'un aérosol plus vieilli que sur le site de l'O3HP. Les acides organiques constituent ainsi une part importante de l'aérosol au Cap Corse alors que peu de processus connus conduisent à leur formation dans de telles quantités. Bien que la possibilité d'une surestimation des di-acides par la

méthode ne soit pas totalement exclue, l'identification de nombreux acides di-carboxyliques en phase particulaire implique l'existence de mécanismes inconnus en phase gazeuse ou plus probablement, en phase particulaire. Ces mécanismes nécessairement absents des modèles empêchent une représentation fiable de la formation de l'AOS.

La méthode utilisée dans le cadre de ce travail de thèse a ainsi conduit à l'obtention d'un jeu de données conséquent permettant d'apporter de précieuses informations complémentaires aux techniques traditionnelles type PTR-MS pour la phase gazeuse et AMS pour la phase particulaire. Les données générées permettent ainsi une meilleure connaissance dans la fonctionnalisation de la matière organique a priori « secondaire », ce terme ne retranscrivant cependant pas le stade d'oxydation dans laquelle la matière organique se trouve. Il regroupe à la fois des composés issus des premières générations d'oxydation tels que des aldéhydes ou des cétones (MACR, MVK, nopinone par exemple) ainsi que des composés, formés plus tardivement à la deuxième ou troisième génération, caractérisés par un ratio O/C plus élevé tels que les acides di-carboxyliques ou tricarboxyliques (acides succinique, glutarique, MBTCA, HGA, etc.). La prise en compte par les modèles de la diversité des molécules constituant l'AOS est essentielle afin d'arriver à mieux paramétrer les phénomènes de partage et de vieillissement au sein de la matière particulaire organique. Par exemple, le suivi dans les modèles de chimie atmosphérique de certaines molécules "traceurs numériques" (exemple des acides tricarboxyliques) et la comparaison de leur niveau avec nos mesures pourraient permettre de valider certaines hypothèses ou de remettre en question certaines approches.

L'identification des composés à l'échelle moléculaire a permis également de mettre en évidence pour les deux campagnes de mesures un nombre important de composés spécifiques à l'oxydation de COV biogéniques. La quantification des composés oxygénés à l'échelle moléculaire a permis également de mettre en évidence des périodes spécifiques au cours des campagnes de mesures. Par exemple, l'arrivée d'une masse d'air vieillie sur le site de l'O3HP est caractérisée par la présence de nombreux composés hydroxylés ou encore, la fin de la campagne ChArMEx se distingue par d'importantes émissions locales de COV biogéniques avec l'existence de cycles diurnes observés pour les principaux produits d'oxydation.

L'obtention d'un tel jeu de données, à l'échelle moléculaire, a également permis d'apporter certains éclaircissements sur la caractérisation de la matière organique dans le bassin méditerranéen.

D'une part, les composés oxygénés mesurés en phase gazeuse par TD-GC/MS ont apporté des éléments de réponse quant à la réactivité d'OH au Cap Corse expliquant en moyenne 38 % de la réactivité d'OH mesurée. Les masses d'air vieillies, caractérisées par un état d'oxydation avancée de la matière organique possèdent donc bien une réactivité résiduelle et ce, même loin des sources directes de

pollution. Les aldéhydes sont particulièrement impliqués dans ces processus de vieillissement de la matière particulaire puisque dans le cas du programme ChArMEx, huit d'entre eux (le propanal, le pentanal, le nonanal, le décanal, l'acroléine, le glyxoal, le méthylglyoxal et le 4-oxopentanal) participent majoritairement à la réactivité d'OH calculée. Les processus de vieillissement de la matière particulaire doivent être mieux documentés afin de mieux caractériser la toxicité des particules d'une part et d'améliorer la paramétrisation des modèles d'autre part.

La détermination des coefficients expérimentaux et leur comparaison avec les coefficients théoriques ont mis en évidence des différences de plusieurs ordres de grandeur entre les deux types de coefficients. Une meilleure compréhension des processus thermodynamiques régissant le partage des COSV entre phase gazeuse et phase particulaire dans l'atmosphère est nécessaire pour mieux paramétrer la concentration globale en AOS, généralement sous-évaluée dans les modèles. La validité de l'équilibre gaz-particule est en effet remise en question impliquant des modifications dans la représentation de l'AOS dans les modèles, l'hypothèse d'une phase liquide homogène n'étant pas valable systématiquement en conditions réelles.

L'approche « traceurs » mis en place par Kleindienst a permis de mettre en évidence la contribution de différents précurseurs à former de l'AOS. Néanmoins, la méthode présente de nombreuses limitations. Il est essentiel d'arriver à déterminer de nouveaux traceurs pour les composés anthropiques notamment afin de mieux caractériser ce type de source dans leur propension à former de l'AOS pour pouvoir mettre en place des politiques adaptées de gestion des sources.

Pour finir, les corrélations entre l'échelle moléculaire et les facteurs de l'ACSM ont permis de mettre en évidence un lien entre certaines familles de composés et les facteurs SV et LV-OOA. Les acides di-carboxyliques présentent une bonne corrélation avec le facteur LV-OOA. Dans le cas des aldéhydes et des cétones, il semblerait qu'ils corrèlent également avec le LV-OOA. L'implémentation de ces composés obtenus à l'échelle moléculaire dans une PMF², avec un jeu de données plus conséquent (dans le cadre d'une autre campagne par exemple), pourrait permettre d'apporter des informations supplémentaires sur la caractérisation de la matière organique au Cap Corse grâce à l'identification de nouveaux facteurs et d'envisager ainsi une spéciation de la matière organique plus précise.

Perspectives – Évolutions à envisager pour la méthode analytique

La diversité de ces applications et la complémentarité avec d'autres méthodes de mesures mettent en évidence tout l'intérêt de ce travail de thèse. La méthode analytique par TD-GC/MS a ainsi permis de générer un certain nombre de données pour permettre la caractérisation de la matière organique dans l'atmosphère méditerranéenne sur deux sites de mesures. Ces applications sur le terrain ont permis d'évaluer les axes d'amélioration pouvant être envisagés pour la méthode de prélèvements et d'analyse.

Le prélèvement découplé des phases gazeuse et particulaire entraine nécessairement des artefacts de mesure, positifs ou négatifs. Même si au cours des deux campagnes, un filtre et un dénudeur ont été utilisés pour limiter au maximum l'échantillonnage de la phase non considérée, des équilibres sur le support de prélèvement ou des pertes par volatilisation de certains composés ont pu avoir lieu selon les conditions environnementales. Pour identifier les composés les plus sensibles à ce type d'artefact, une première approche consisterait à utiliser un deuxième support de prélèvement mis en série avec le premier. Dans le cas de la phase particulaire, l'utilisation d'un deuxième filtre mis en aval du premier semble assez simple à mettre en œuvre. Dans le cas de la phase gazeuse, le nombre restreint de tubes limite les possibilités notamment pour des campagnes de mesure réalisées sur une longue période de prélèvements. Comme première approche, certaines journées de la campagne pourraient être dédiées à l'étude du perçage des composés gazeux les plus volatils en conditions réelles de prélèvements.

D'un point de vue analytique, le premier axe d'évolution possible se porte sur le protocole de dérivatisation mis en place pour l'analyse des composés hydroxylés en phase particulaire, réalisé à température ambiante. De manière à contrôler les conditions de température et avoir ainsi des conditions identiques pour chaque série, il serait envisageable de développer un protocole qui permette de réaliser cette étape de dérivatisation en chauffant légèrement, entre 30 et 60 °C, par analogie avec ce qui est fait en phase gazeuse. Il faut en effet ne pas augmenter trop fortement la température pour limiter au maximum les pertes en composés semi-volatils. De plus, ceci pourrait permettre de réduire encore le temps de dérivatisation fixé dans le protocole actuel à 24 h. Pour ce même protocole, il serait également intéressant de diminuer les volumes déposés sur le filtre pour les étalons internes (10 µL) et externes (10 µL). Kim et al. (2013) ont, en effet, mis en évidence la diminution de sensibilité de l'analyse par TD-GC/MS lorsque des tubes étaient dopés avec un volume supérieur à 2 µL. Il est ainsi fortement possible que le même phénomène puisse se produire avec les filtres. Des tests devraient ainsi être envisagés en ce sens.

En parallèle, des tests de stabilité sur les tubes et les filtres devraient également être menés pour connaitre plus précisément l'évolution des composés sur les différents supports de prélèvement lors de la phase de stockage. Il est fondamental de caractériser les possibles pertes notamment pour les composés les plus volatils ou pour les composés les plus réactifs.

Il a été mis en évidence au cours de l'exercice d'inter-comparaison pour la campagne ChArMEx qu'il semblerait que la méthode par TD-GC/MS surestime la concentration des acides di-carboxyliques. Une des explications qui peut être envisagée est le fait que l'étalon interne sélectionné ne serait pas adapté aux composés à quantifier. En effet, l'acide succinique-d4 n'a pu être utilisé du fait d'une certaine variabilité lors de l'analyse. Il serait intéressant de tester d'autres types d'étalon interne qui présenteraient une plus grande stabilité vis-à-vis de l'extraction par thermo-désorption. El Haddad et

al. (2011) utilisent par exemple le tétracosane-d50 ou le cholestérol-d6. Ce dernier pourrait par exemple être employé comme étalon interne pour les composés hydroxylés.

Par ailleurs, des essais de calibration ont également été réalisés pour la quantification des méthyls-tétrols. Néanmoins, ces composés présentent l'inconvénient de ne pas être solubles dans l'acétonitrile, solvant utilisé pour l'ensemble des analyses. Des tests avec des solvants de substitution doivent être envisagés. Le solvant ne devra pas contenir de groupements hydroxylés (type méthanol) au risque de consommer entièrement l'agent de dérivatisation.

Pour finir, pour permettre une identification plus aisée des composés hydroxylés notamment, il pourrait être intéressant de tester d'autres agents de dérivatisation comme par exemple la BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide). Cet agent permet de déterminer, comme la MTBSTFA, la masse molaire des composés mais présente également l'intérêt d'obtenir un spectre de masse avec des fragments plus spécifiques de la molécule d'origine. Il faudra néanmoins bien faire attention à l'influence de l'humidité des échantillons, la BSTFA étant plus sensible à l'hydrolyse que la MTBSTFA. La possibilité d'une double dérivatisation peut également être envisagée (par exemple PFBHA puis MTBSTFA ou BSTFA). Cette approche semble pertinente pour les composés présentant à la fois des fonctions carbonyles et hydroxyles comme par exemple les acides carboxyliques. Néanmoins, une attention toute particulière devra être portée aux conditions d'humidité nécessaires aux deux agents sélectionnés. Pour finir, une dernière approche permettant une identification plus précise de la structure des composés serait de coupler la thermo-désorption à des technologies plus avancées qu'une GC/MS seule. La chromatographie en phase gazeuse à double dimension ou la spectrométrie de masse en tandem permettrait d'obtenir une résolution de spectre plus fine et également, de réduire les limites de détection.

Perspectives d'applications dans le cadre de la campagne ChArMEx

Dans le cadre du programme ChArMEx, une caractérisation de la matière organique a pu être réalisée par TD-GC/MS. Il serait très intéressant maintenant d'analyser les filtres restants qui avaient été initialement prélevés pour l'analyse des composés non oxygénés sur filtres Quartz. L'analyse des composés oligomères et des organosulfates permettrait d'apporter des informations complémentaires et permettrait d'expliquer en partie les différences de mesures par TD-GC/MS et celle de la fraction organique totale par AMS, notamment à la fin de la campagne. Par exemple, dans le cadre d'une campagne de mesures d'août 2012 à juin 2013, aux États-Unis, Meade et al. (2016) s'intéressent aux organosulfates considérés comme des marqueurs des processus multiphasiques conduisant à la formation d'AOS. Au total, 58 organosulfates différents sont identifiés et quantifiés par UPLC/ESI-HR-QTOFMS dans les $PM_{2,5}$ mettant en évidence l'importance des processus secondaires au cours de la

campagne. Le bassin méditerranéen apparaissant comme une région d'étude favorisant la formation d'AOS notamment en été, il est essentiel de caractériser également ce type de composés dans la fraction fine de l'aérosol.

L'implémentation des données obtenues à l'échelle moléculaire dans des modèles de déconvolution des sources tels que la PMF pourrait également être un axe d'étude particulièrement intéressant pour permettre de caractériser les sources à l'origine des composés secondaires. Un tel exercice pour les principaux COV dont des oxygénés a d'ores et déjà été réalisé par les Mines Douai (Michoud et al., 2017). L'analyse PMF a ainsi permis d'identifier au total 6 facteurs permettant la caractérisation des sources biogéniques locales primaires et secondaires, des composés anthropiques en fonction de leur temps de vie atmosphérique ainsi qu'un facteur spécifique aux composés oxygénés.

De plus, l'implémentation des données obtenues par TD-GC/MS dans des modèles de chimie transport tels que CHIMERE permettrait également de « remonter » au lieu de formation des composés secondaires. Cet exercice pourrait particulièrement être intéressant dans le cas des traceurs de processus tels que la MBTCA ou la DHOPA.

Perspectives d'applications à long terme

Dans la continuité de cette étude, il serait intéressant de réaliser des expériences en chambre de simulation pour permettre l'identification de traceurs notamment pour les composés anthropiques. En parallèle, un axe d'amélioration pour l'identification des composés devra être étudié, l'étape d'identification restant encore problématique du fait de l'utilisation des actuels agents de dérivatisation et de la GC/MS seule.

L'application de la méthode de prélèvements et d'analyse à d'autres types d'environnements est également tout à fait envisageable. Dans le cadre du précédent travail de thèse, celle-ci a pu d'ores et déjà être appliquée à des mesures en chambre de simulation pour l'étude de l'ozonolyse du limonène. Elle a également été déployée au sein de la maison expérimentale MARIA du CSTB pour l'étude de la formation de composés secondaires en air intérieur suite à l'utilisation de produits ménagers. Une autre campagne dans le cadre du projet CEMMAT a également été menée pour étudier l'émission de composés oxygénés par certains revêtements de sol.

La méthode actuelle permet une approche globale de la matière organique avec une simplicité dans la mise en œuvre des prélèvements. L'apport de tels jeux de données couplés à d'autres méthodologies existantes permet d'apporter des éclaircissements dans les voies de formation et d'évolution de la matière organique secondaire.

Bibliographie

Rapports

CITEPA: format SECTEN, [online] Available from: http://www.citepa.org/fr/activites/inventaires-des-emissions/secten, 2016.

Eurachem Guides: Guide Eurachem/CITAC - Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques - Deuxième édition, [online] Available from: https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides (Accessed 10 October 2015), 2000.

Institut de veille sanitaire: Résumé des résultats du projet Aphekom 2008-2011: des clés pour mieux comprendre les impacts de la pollution atmosphérique urbaine sur la santé en Europe, Institut de veille sanitaire, Saint-Maurice., 2012.

IPCC, 2013: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

IPCC, 2014: Summary for policymakers. In: Climate Change 2014: Impacts,Adaptation, and Vulnerability. Part A: Global and Sectoral Aspects. Contribution of Working Group II to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Field, C.B., V.R. Barros, D.J. Dokken, K.J. Mach, M.D. Mastrandrea, T.E. Bilir, M. Chatterjee, K.L. Ebi, Y.O. Estrada, R.C. Genova, B. Girma, E.S. Kissel, A.N. Levy, S. MacCracken, P.R. Mastrandrea, and L.L.White (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, pp. 1-32.

IPCC, 2014: Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.

Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie, Commissariat Général au Développement Durable – Service de l'observation et des statistiques : Rapport Bilan de la qualité de l'air en France en 2014 (Septembre 2015).

OMS: 7 millions de décès prématurés sont liés à la pollution de l'air chaque année, Commun. 25 Mars, 2014a.

OMS: Qualité de l'air ambiant (extérieur) et santé, Aide-Mém. N°313, 2014b.

Programme ESPON (European Observation Network Territorial Development and Cohesion), Projet EsaTDOR (European Seas and Territorial Development, Opportunities and Risks), Annexe 6 du Rapport Mediterranean Sea Regional Profile – Scientific Report, 2013

Publications

Abramson, E., Imre, D., Beránek, J., Wilson, J. and Zelenyuk, A.: Experimental determination of chemical diffusion within secondary organic aerosol particles, Phys. Chem. Chem. Phys., 15(8), 2983–2991, doi:10.1039/C2CP44013J, 2013.

Adamson, I. Y. R., Prieditis, H., Hedgecock, C. and Vincent, R.: Zinc Is the Toxic Factor in the Lung Response to an Atmospheric Particulate Sample, Toxicol. Appl. Pharmacol., 166(2), 111–119, doi:10.1006/taap.2000.8955, 2000.

Agrawal, H., Welch, W. A., Miller, J. W. and Cocker, D. R.: Emission Measurements from a Crude Oil Tanker at Sea, Environ. Sci. Technol., 42(19), 7098–7103, doi:10.1021/es703102y, 2008.

Aiken, A. C., Salcedo, D., Cubison, M. J., Huffman, J. A., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Docherty, K. S., Sueper, D., Kimmel, J. R., Worsnop, D. R., Trimborn, A., Northway, M., Stone, E. A., Schauer, J. J., Volkamer, R. M., Fortner, E., de Foy, B., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Gaffney, J., Marley, N. A., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G. and Jimenez, J. L.: Mexico City aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 1: Fine particle composition and organic source apportionment, Atmos Chem Phys, 9(17), 6633–6653, doi:10.5194/acp-9-6633-2009, 2009.

Alghamdi, M. A., Khoder, M., Abdelmaksoud, A. S., Harrison, R. M., Hussein, T., Lihavainen, H., Al-Jeelani, H., Goknil, M. H., Shabbaj, I. I., Almehmadi, F. M., Hyvarinen, A.-P. and Hameri, K.: Seasonal and diurnal variations of BTEX and their potential for ozone formation in the urban background atmosphere of the coastal city Jeddah, Saudi Arabia, Air Qual. Atmosphere Health, 7(4), 467–480, doi:10.1007/s11869-014-0263-x, 2014.

Alicke, B., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Konrad, S., Pätz, H. W., Schäfer, J., Stutz, J., Volz-Thomas, A. and Platt, U.: OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment, J. Geophys. Res. Atmospheres, 108(D4), 8247, doi:10.1029/2001JD000579, 2003.

Almeida, J., Schobesberger, S., Kürten, A., Ortega, I. K., Kupiainen-Määttä, O., Praplan, A. P., Adamov, A., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Donahue, N. M., Downard, A., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Guida, R., Hakala, J., Hansel, A., Heinritzi, M., Henschel, H., Jokinen, T., Junninen, H., Kajos, M., Kangasluoma, J., Keskinen, H., Kupc, A., Kurtén, T., Kvashin, A. N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Leiminger, M., Leppä, J., Loukonen, V., Makhmutov, V., Mathot, S., McGrath, M. J., Nieminen, T., Olenius, T., Onnela, A., Petäjä, T., Riccobono, F., Riipinen, I., Rissanen, M., Rondo, L., Ruuskanen, T., Santos, F. D., Sarnela, N., Schallhart, S., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Simon, M., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Tröstl, J., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Virtanen, A., Vrtala, A., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wex, H., Williamson, C., Wimmer, D., Ye, P., Yli-Juuti, T., Carslaw, K. S., Kulmala, M., Curtius, J., Baltensperger, U., Worsnop, D. R., Vehkamäki, H. and Kirkby, J.: Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere, Nature, 502(7471), 359–363, doi:10.1038/nature12663, 2013.

Altieri, K. E., Carlton, A. G., Lim, H.-J., Turpin, B. J. and Seitzinger, S. P.: Evidence for oligomer formation in clouds: reactions of isoprene oxidation products, Environ. Sci. Technol., 40(16), 4956–4960, doi:10.1021/es052170n, 2006.

Alvarado, A., Tuazon, E. C., Aschmann, S. M., Atkinson, R. and Arey, J.: Products of the gas-phase reactions of O(3P) atoms and O3 with α-pinene and 1,2-dimethyl-1-cyclohexene, J. Geophys. Res. Atmospheres, 103(D19), 25541–25551, doi:10.1029/98JD00524, 1998.

Alvarado, A., Tuazon, E. C., M. Aschmann, S., Arey, J. and Atkinson, R.: Products and mechanisms of the gas-phase reactions of OH radicals and O3 with 2-methyl-3-buten-2-ol, Atmos. Environ., 33(18), 2893–2905, doi:10.1016/S1352-2310(99)00106-5, 1999.

Alves, C., Pio, C. and Duarte, A.: Composition of extractable organic matter of air particles from rural and urban Portuguese areas, Atmos. Environ., 35(32), 5485–5496, doi:10.1016/S1352-2310(01)00243-6, 2001.

Alves, C., Vicente, A., Pio, C., Kiss, G., Hoffer, A., Decesari, S., Prevôt, A. S. H., Minguillón, M. C., Querol, X., Hillamo, R., Spindler, G. and Swietlicki, E.: Organic compounds in aerosols from selected European sites – biogenic versus anthropogenic sources, Atmos. Environ., 59, 243–255, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.06.013, 2012.

Amaral, S. S., de Carvalho, J. A., Costa, M. A. M. and Pinheiro, C.: An Overview of Particulate Matter Measurement Instruments, Atmosphere, 6(9), 1327–1345, doi:10.3390/atmos6091327, 2015.

Anderson, H. R.: Air pollution and mortality : a history, Atmos. Environ., 43(1), 142–152, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.026, 2009.

Anderson, J. O., Thundiyil, J. G. and Stolbach, A.: Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health, J. Med. Toxicol., 8(2), 166–175, doi:10.1007/s13181-011-0203-1, 2012.

Andreae, M. O., Talbot, R. W. and Li, S.-M.: Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid, J. Geophys. Res. Atmospheres, 92(D6), 6635–6641, doi:10.1029/JD092iD06p06635, 1987.

Arneth, A., Harrison, S. P., Zaehle, S., Tsigaridis, K., Menon, S., Bartlein, P. J., Feichter, J., Korhola, A., Kulmala, M., O'Donnell, D., Schurgers, G., Sorvari, S. and Vesala, T.: Terrestrial biogeochemical feedbacks in the climate system, Nat. Geosci., 3(8), 525–532, doi:10.1038/ngeo905, 2010.

Arp, H. P. H., Schwarzenbach, R. P. and Goss, K.-U.: Ambient Gas/Particle Partitioning. 1. Sorption Mechanisms of Apolar, Polar, and Ionizable Organic Compounds, Environ. Sci. Technol., 42(15), 5541–5547, doi:10.1021/es703094u, 2008.

Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NOx, Atmos. Environ., 34(12–14), 2063–2101, doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4, 2000.

Atkinson, R., Aschmann, S. M., Tuazon, E. C., Arey, J. and Zielinska, B.: Formation of 3-Methylfuran from the gas-phase reaction of OH radicals with isoprene and the rate constant for its reaction with the OH radical, Int. J. Chem. Kinet., 21(7), 593–604, doi:10.1002/kin.550210709, 1989.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Jr, R. F. H., Kerr, J. A., Rossi, M. J. and Troe, J.: Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, Organic Species: Supplement VII, J. Phys. Chem. Ref. Data, 28(2), 191–393, doi:10.1063/1.556048, 1999.

Aumont, B., Szopa, S. and Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, Atmos Chem Phys, 5(9), 2497–2517, doi:10.5194/acp-5-2497-2005, 2005.

Baboukas, E. D., Kanakidou, M. and Mihalopoulos, N.: Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean, J. Geophys. Res. Atmospheres, 105(D11), 14459–14471, doi:10.1029/1999JD900977, 2000.

Bahreini, R., Keywood, M. D., Ng, N. L., Varutbangkul, V., Gao, S., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Worsnop, D. R. and Jimenez, J. L.: Measurements of secondary organic aerosol from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and m-xylene using an aerodyne aerosol mass spectrometer, Environ. Sci. Technol., 39(15), 5674–5688, doi:10.1021/es048061a, 2005.

Balkanski, Y. J., Jacob, D. J., Gardner, G. M., Graustein, W. C. and Turekian, K. K.: Transport and residence times of tropospheric aerosols inferred from a global three-dimensional simulation of 210_Pb, J. Geophys. Res., 98(D11), 20573, doi:10.1029/93JD02456, 1993.

Baltensperger, U., Kalberer, M., Dommen, J., Paulsen, D., Alfarra, M. R., Coe, H., Fisseha, R., Gascho, A., Gysel, M., Nyeki, S., Sax, M., Steinbacher, M., Prevot, A. S. H., Sjögren, S., Weingartner, E. and

Zenobi, R.: Secondary organic aerosols from anthropogenic and biogenic precursors, Faraday Discuss., 130(0), 265–278, doi:10.1039/B417367H, 2005.

Bao, L., Matsumoto, M., Kubota, T., Sekiguchi, K., Wang, Q. and Sakamoto, K.: Gas/particle partitioning of low-molecular-weight dicarboxylic acids at a suburban site in Saitama, Japan, Atmos. Environ., 47, 546–553, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.014, 2012.

Barreira, L. M. F., Parshintsev, J., Kärkkäinen, N., Hartonen, K., Jussila, M., Kajos, M., Kulmala, M. and Riekkola, M.-L.: Field measurements of biogenic volatile organic compounds in the atmosphere by dynamic solid-phase microextraction and portable gas chromatography-mass spectrometry, Atmos. Environ., 115, 214–222, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.05.064, 2015.

Barsanti, K. C. and Pankow, J. F.: Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions—2. Dialdehydes, methylglyoxal, and diketones, Atmos. Environ., 39(35), 6597–6607, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.056, 2005.

Barsanti, K. C. and Pankow, J. F.: Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions—Part 3: Carboxylic and dicarboxylic acids, Atmos. Environ., 40(34), 6676–6686, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.03.013, 2006.

Bateman, A. P., Bertram, A. K. and Martin, S. T.: Hygroscopic influence on the semisolid-to-liquid transition of secondary organic materials, J. Phys. Chem. A, 119(19), 4386–4395, doi:10.1021/jp508521c, 2015.

Bateman, A. P., Gong, Z., Liu, P., Sato, B., Cirino, G., Zhang, Y., Artaxo, P., Bertram, A. K., Manzi, A. O., Rizzo, L. V., Souza, R. A. F., Zaveri, R. A. and Martin, S. T.: Sub-micrometre particulate matter is primarily in liquid form over Amazon rainforest, Nat. Geosci., 9(1), 34–37, doi:10.1038/ngeo2599, 2016.

Bates, M., Bruno, P., Caputi, M., Caselli, M., de Gennaro, G. and Tutino, M.: Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles by direct sample introduction thermal desorption GC/MS, Atmos. Environ., 42(24), 6144–6151, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.03.050, 2008.

Bauer, S. E. and Menon, S.: Aerosol direct, indirect, semidirect, and surface albedo effects from sector contributions based on the IPCC AR5 emissions for preindustrial and present-day conditions, J. Geophys. Res.-Atmospheres, 117, D01206, doi:10.1029/2011JD016816, 2012.

Belis, C. A., Karagulian, F., Larsen, B. R. and Hopke, P. K.: Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe, Atmos. Environ., 69, 94–108, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.009, 2013.

Bell, M. L. and Davis, D. L.: Reassessment of the lethal London fog of 1952: novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution., Environ. Health Perspect., 109(Suppl 3), 389–394, 2001.

Berkemeier, T., Huisman, A. J., Ammann, M., Shiraiwa, M., Koop, T. and Pöschl, U.: Kinetic regimes and limiting cases of gas uptake and heterogeneous reactions in atmospheric aerosols and clouds: a general classification scheme, Atmos Chem Phys, 13(14), 6663–6686, doi:10.5194/acp-13-6663-2013, 2013.

Bernard, F., Magneron, I., Eyglunent, G., Daële, V., Wallington, T. J., Hurley, M. D. and Mellouki, A.: Atmospheric Chemistry of Benzyl Alcohol: Kinetics and Mechanism of Reaction with OH Radicals, Environ. Sci. Technol., 47(7), 3182–3189, doi:10.1021/es304600z, 2013.

Berndt, T., Böge, O. and Stratmann, F.: Gas-phase ozonolysis of α-pinene : gaseous products and particle formation, Atmos. Environ., 37(28), 3933–3945, doi:10.1016/S1352-2310(03)00501-6, 2003.

Bi, X., Zhang, G., Li, L., Wang, X., Li, M., Sheng, G., Fu, J. and Zhou, Z.: Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China, Atmos. Environ., 45(20), 3447–3453, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.03.034, 2011.

Blake, R. S., Monks, P. S. and Ellis, A. M.: Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry, Chem. Rev., 109(3), 861–896, doi:10.1021/cr800364q, 2009.

Böge, O., Miao, Y., Plewka, A. and Herrmann, H.: Formation of secondary organic particle phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products : an aerosol chamber and field study, Atmos. Environ., 40(14), 2501–2509, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.025, 2006.

Bonn, B., Schuster, G. and Moortgat, G. K.: Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis, J. Phys. Chem. A, 106(12), 2869–2881, doi:10.1021/jp012713p, 2002.

Booth, A. M., Murphy, B., Riipinen, I., Percival, C. J. and Topping, D. O.: Connecting bulk viscosity measurements to kinetic limitations on attaining equilibrium for a model aerosol composition, Environ. Sci. Technol., 48(16), 9298–9305, doi:10.1021/es501705c, 2014.

Boucher, O.: Aérosols atmosphériques: Propriétés et impacts climatiques., 2012.

Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U. and others: Clouds and aerosols, in Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, pp. 571–657, Cambridge University Press., 2013.

Bowman, F. M. and Karamalegos, A. M.: Estimated Effects of Composition on Secondary Organic Aerosol Mass Concentrations, Environ. Sci. Technol., 36(12), 2701–2707, doi:10.1021/es015717g, 2002.

Boyd, C. M., Sanchez, J., Xu, L., Eugene, A. J., Nah, T., Tuet, W. Y., Guzman, M. I. and Ng, N. L.: Secondary organic aerosol formation from the beta-pinene+NO3 system: effect of humidity and peroxy radical fate, Atmospheric Chem. Phys., 15(13), 7497–7522, doi:10.5194/acp-15-7497-2015, 2015.

Bracho-Nunez, A., Knothe, N. M., Welter, S., Staudt, M., Costa, W. R., Liberato, M. a. R., Piedade, M. T. F. and Kesselmeier, J.: Leaf level emissions of volatile organic compounds (VOC) from some Amazonian and Mediterranean plants, Biogeosciences, 10(9), 5855–5873, doi:10.5194/bg-10-5855-2013, 2013.

Brauer, M., Avila-Casado, C., Fortoul, T. I., Vedal, S., Stevens, B. and Churg, A.: Air pollution and retained particles in the lung, Environ. Health Perspect., 109(10), 1039–1043, doi:10.2307/3454959, 2001.

Brégonzio-Rozier, L., Siekmann, F., Giorio, C., Pangui, E., Morales, S. B., Temime-Roussel, B., Gratien, A., Michoud, V., Ravier, S., Cazaunau, M., Tapparo, A., Monod, A. and Doussin, J.-F.: Gaseous products and secondary organic aerosol formation during long term oxidation of isoprene and methacrolein, Atmospheric Chem. Phys., 15(6), 2953–2968, doi:10.5194/acp-15-2953-2015, 2015.

Brégonzio-Rozier, L., Giorio, C., Siekmann, F., Pangui, E., Morales, S. B., Temime-Roussel, B., Gratien, A., Michoud, V., Cazaunau, M., DeWitt, H. L., Tapparo, A., Monod, A. and Doussin, J.-F.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation during cloud condensation-evaporation cycles, Atmospheric Chem. Phys., 16(3), 1747–1760, doi:10.5194/acp-16-1747-2016, 2016.

Brown, R. H.: What is the best sorbent for pumped sampling–thermal desorption of volatile organic compounds? Experience with the EC sorbents project, Analyst, 121(9), 1171–1175, doi:10.1039/AN9962101171, 1996.

Brown, V. M., Crump, D. R., Plant, N. T. and Pengelly, I.: Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and

products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry, J. Chromatogr. A, 1350, 1–9, doi:10.1016/j.chroma.2014.05.011, 2014.

Brunekreef, B. and Holgate, S. T.: Air pollution and health, The lancet, 360(9341), 1233–1242, 2002.

Budisulistiorini, S. H., Li, X., Bairai, S. T., Renfro, J., Liu, Y., Liu, Y. J., McKinney, K. A., Martin, S. T., McNeill, V. F., Pye, H. O. T., Nenes, A., Neff, M. E., Stone, E. A., Mueller, S., Knote, C., Shaw, S. L., Zhang, Z., Gold, A. and Surratt, J. D.: Examining the effects of anthropogenic emissions on isoprene-derived secondary organic aerosol formation during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study (SOAS) at the Look Rock, Tennessee ground site, Atmos Chem Phys, 15(15), 8871–8888, doi:10.5194/acp-15-8871-2015, 2015.

Burkhardt, J.: Hygroscopic particles on leaves: nutrients or desiccants?, Ecol. Monogr., 80(3), 369–399, doi:10.1890/09-1988.1, 2010.

Burkhardt, J. and Pariyar, S.: Particulate pollutants are capable to "degrade" epicuticular waxes and to decrease the drought tolerance of Scots pine (Pinus sylvestris L.), Environ. Pollut., 184, 659–667, doi:10.1016/j.envpol.2013.04.041, 2014.

Burkhardt, J., Kaiser, H., Kappen, L. and Goldbach, H. E.: The possible role of aerosols on stomatal conductivity for water vapour, Basic Appl. Ecol., 2(4), 351–364, doi:10.1078/1439-1791-00062, 2001.

Caggiano, R., Fiore, S., Lettino, A., Macchiato, M., Sabia, S. and Trippetta, S.: PM2.5 measurements in a Mediterranean site: Two typical cases, Atmospheric Res., 102(1–2), 157–166, doi:10.1016/j.atmosres.2011.06.015, 2011.

Cahill, T. M., Seaman, V. Y., Charles, M. J., Holzinger, R. and Goldstein, A. H.: Secondary organic aerosols formed from oxidation of biogenic volatile organic compounds in the Sierra Nevada Mountains of California, J. Geophys. Res. Atmospheres, 111(D16), D16312, doi:10.1029/2006JD007178, 2006.

Calzolai, G., Nava, S., Lucarelli, F., Chiari, M., Giannoni, M., Becagli, S., Traversi, R., Marconi, M., Frosini, D., Severi, M., Udisti, R., di Sarra, A., Pace, G., Meloni, D., Bommarito, C., Monteleone, F., Anello, F. and Sferlazzo, D. M.: Characterization of PM10 sources in the central Mediterranean, Atmos Chem Phys, 15(24), 13939–13955, doi:10.5194/acp-15-13939-2015, 2015.

Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J. and Madronich, S.: The SOA/VOC/NOx system: an explicit model of secondary organic aerosol formation, Atmospheric Chem. Phys., 7(21), 5599–5610, 2007.

Camredon, M., Hamilton, J. F., Alam, M. S., Wyche, K. P., Carr, T., White, I. R., Monks, P. S., Rickard, A. R. and Bloss, W. J.: Distribution of gaseous and particulate organic composition during dark α-pinene ozonolysis, Atmospheric Chem. Phys. Discuss., 9, 27837–27892, 2009.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, P. and Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, Mass Spectrom. Rev., 26(2), 185–222, doi:10.1002/mas.20115, 2007.

Capouet, M., Müller, J.-F., Ceulemans, K., Compernolle, S., Vereecken, L. and Peeters, J.: Modeling aerosol formation in alpha-pinene photo-oxidation experiments, J. Geophys. Res. Atmospheres, 113(D2), D02308, doi:10.1029/2007JD008995, 2008.

Carlton, A. G., Turpin, B. J., Lim, H.-J., Altieri, K. E. and Seitzinger, S.: Link between isoprene and secondary organic aerosol (SOA) : pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds, Geophys. Res. Lett., 33(6), doi:10.1029/2005GL025374, 2006.

Carlton, A. G., Wiedinmyer, C. and Kroll, J. H.: A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, Atmos Chem Phys, 9(14), 4987–5005, doi:10.5194/acp-9-4987-2009, 2009.

Carslaw, K. S., Boucher, O., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Rae, J. G. L., Woodward, S. and Kulmala, M.: A review of natural aerosol interactions and feedbacks within the Earth system, Atmos Chem Phys, 10(4), 1701–1737, doi:10.5194/acp-10-1701-2010, 2010.

Ceron-Breton, J. G., Ceron-Breton, R. M., Kahl, J. D. W., Ramirez-Lara, E., Guarnaccia, C., Aguilar-Ucan, C. A., Montalvo-Romero, C., Anguebes-Franseschi, F. and Lopez-Chuken, U.: Diurnal and seasonal variation of BTEX in the air of Monterrey, Mexico: preliminary study of sources and photochemical ozone pollution, Air Qual. Atmosphere Health, 8(5), 469–482, doi:10.1007/s11869-014-0296-1, 2015.

Cerqueira, M. A., Pio, C. A., Gomes, P. A., Matos, J. S. and Nunes, T. V.: Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal, Sci. Total Environ., 313(1–3), 49–60, doi:10.1016/S0048-9697(03)00250-X, 2003.

Chacon-Madrid, H. J. and Donahue, N. M.: Fragmentation vs. functionalization : chemical aging and organic aerosol formation, Atmospheric Chem. Phys., 11(20), 10553–10563, doi:10.5194/acp-11-10553-2011, 2011.

Chalupa, D. C., Morrow, P. E., Oberdörster, G., Utell, M. J. and Frampton, M. W.: Ultrafine particle deposition in subjects with asthma., Environ. Health Perspect., 112(8), 879–882, 2004.

Chan, M. N., Zhang, H., Goldstein, A. H. and Wilson, K. R.: Role of Water and Phase in the Heterogeneous Oxidation of Solid and Aqueous Succinic Acid Aerosol by Hydroxyl Radicals, J. Phys. Chem. C, 118(50), 28978–28992, doi:10.1021/jp5012022, 2014.

Chaves Das Neves, H. J. and Vasconcelos, A. M.: Capillary gas chromatography of amino acids, including asparagine and glutamine: sensitive gas chromatographic-mass spectrometric and selected ion monitoring gas chromatographic-mass spectrometric detection of the N,O(S)-tert.-butyldimethylsilyl derivatives., J. Chromatogr., 392, 249–58, 1987.

Chebbi, A. and Carlier, P.: Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review, Atmos. Environ., 30(24), 4233–4249, doi:10.1016/1352-2310(96)00102-1, 1996.

Chen, Q., Heald, C. L., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., He, L.-Y., Huang, X.-F., Campuzano-Jost, P., Palm, B. B., Poulain, L., Kuwata, M., Martin, S. T., Abbatt, J. P. D., Lee, A. K. Y. and Liggio, J.: Elemental composition of organic aerosol: The gap between ambient and laboratory measurements, Geophys. Res. Lett., 42(10), 2015GL063693, doi:10.1002/2015GL063693, 2015.

Chiappini, L., Perraudin, E., Durand-Jolibois, R. and Doussin, J. F.: Development of a supercritical fluid extraction–gas chromatography–mass spectrometry method for the identification of highly polar compounds in secondary organic aerosols formed from biogenic hydrocarbons in smog chamber experiments, Anal. Bioanal. Chem., 386(6), 1749–1759, doi:10.1007/s00216-006-0744-3, 2006a.

Chiappini, L., Carrasco, N., Temine, B., Picquet-Varrault, B., Durand-Jolibois, R., Wenger, J. C. and Doussin, J.: Gaseous and Particulate Products from the Atmospheric Ozonolysis of a Biogenic Hydrocarbon, Sabinene, Environ. Chem., 3(4), 286–296, 2006b.

Chow, J. C., Watson, J. G., Pritchett, L. C., Pierson, W. R., Frazier, C. A. and Purcell, R. G.: The dri thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in U.S. Air quality studies, Atmospheric Environ. Part Gen. Top., 27(8), 1185–1201, doi:10.1016/0960-1686(93)90245-T, 1993.

Churg, A. and Wright, J. L.: Bronchiolitis caused by occupational and ambient atmospheric particles, Semin. Respir. Crit. Care Med., 24(5), 577–583, 2003.

CITEPA: format SECTEN, [online] Available from: http://www.citepa.org/fr/activites/inventaires-des-emissions/secten, 2016.

Claeys, M.: Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene, Science, 303(5661), 1173–1176, doi:10.1126/science.1092805, 2004.

Claeys, M., Wang, W., Ion, A. C., Kourtchev, I., Gelencsér, A. and Maenhaut, W.: Formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, Atmos. Environ., 38(25), 4093–4098, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.06.001, 2004.

Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H. and Edney, E. O.: Hydroxydicarboxylic acids: markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of α-pinene, Environ. Sci. Technol., 41(5), 1628–1634, doi:10.1021/es0620181, 2007.

Clancy, L., Goodman, P., Sinclair, H. and Dockery, D. W.: Effect of air-pollution control on death rates in Dublin, Ireland: an intervention study, The Lancet, 360(9341), 1210–1214, doi:10.1016/S0140-6736(02)11281-5, 2002.

Clifford, G. M., Thüner, L. P., Wenger, J. C. and Shallcross, D. E.: Kinetics of the gas-phase reactions of OH and NO3 radicals with aromatic aldehydes, J. Photochem. Photobiol. Chem., 176(1–3), 172–182, doi:10.1016/j.jphotochem.2005.09.022, 2005.

Coeur, C., Jacob, V., Denis, I. and Foster, P.: Decomposition of α-pinene and sabinene on solid sorbents, tenax TA and carboxen, J. Chromatogr. A, 786(1), 185–187, doi:10.1016/S0021-9673(97)00562-1, 1997.

Coll, I., Pinceloup, S., Perros, P. E., Laverdet, G. and Le Bras, G.: 3D analysis of high ozone production rates observed during the ESCOMPTE campaign, Atmospheric Res., 74(1–4), 477–505, doi:10.1016/j.atmosres.2004.06.008, 2005.

Commission Européenne: Directive 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant., 2004.

Commission Européenne: Directive 2008/50/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 mai 2008 concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe., 2008.

Couvidat, F. and Seigneur, C.: Modeling secondary organic aerosol formation from isoprene oxidation under dry and humid conditions, Atmospheric Chem. Phys., 11(2), 893–909, doi:10.5194/acp-11-893-2011, 2011.

Davidson, C. I., Phalen, R. F. and Solomon, P. A.: Airborne Particulate Matter and Human Health: A Review, Aerosol Sci. Technol., 39(8), 737–749, doi:10.1080/02786820500191348, 2005.

Davies, J. F. and Wilson, K. R.: Nanoscale interfacial gradients formed by the reactive uptake of OH radicals onto viscous aerosol surfaces, Chem Sci, 6(12), 7020–7027, doi:10.1039/C5SC02326B, 2015.

Davison, B., Taipale, R., Langford, B., Misztal, P., Fares, S., Matteucci, G., Loreto, F., Cape, J. N., Rinne, J. and Hewitt, C. N.: Concentrations and fluxes of biogenic volatile organic compounds above a Mediterranean macchia ecosystem in western Italy, Biogeosciences, 6(8), 1655–1670, doi:10.5194/bg-6-1655-2009, 2009.

Decesari, S., Allan, J., Plass-Duelmer, C., Williams, B. J., Paglione, M., Facchini, M. C., O'Dowd, C., Harrison, R. M., Gietl, J. K., Coe, H., Giulianelli, L., Gobbi, G. P., Lanconelli, C., Carbone, C., Worsnop, D., Lambe, A. T., Ahern, A. T., Moretti, F., Tagliavini, E., Elste, T., Gilde, S., Zhang, Y. and Dall'Osto, M.: Measurements of the aerosol chemical composition and mixing state in the Po Valley using multiple

spectroscopic techniques, Atmos Chem Phys Discuss, 14(7), 9275–9343, doi:10.5194/acpd-14-9275-2014, 2014.

De Gouw, J. and Jimenez, J. L.: Organic Aerosols in the Earth's Atmosphere, Environ. Sci. Technol., 43(20), 7614–7618, doi:10.1021/es9006004, 2009.

Degrendele, C., Okonski, K., Melymuk, L., Landlová, L., Kukučka, P., Čupr, P. and Klánová, J.: Size specific distribution of the atmospheric particulate PCDD/Fs, dl-PCBs and PAHs on a seasonal scale: Implications for cancer risks from inhalation, Atmos. Environ., 98, 410–416, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.09.001, 2014.

Delmas, R., Mégie, G. and Peuch, V.-H.: Physique et chimie de l'atmosphère, Belin ed., Collection Echelles, Paris., 2005.

Deng, X., Tie, X., Wu, D., Zhou, X., Bi, X., Tan, H., Li, F. and Jiang, C.: Long-term trend of visibility and its characterizations in the Pearl River Delta (PRD) region, China, Atmos. Environ., 42(7), 1424–1435, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.025, 2008.

Denkenberger, K. A., Moffet, R. C., Holecek, J. C., Rebotier, T. P. and Prather, K. A.: Real-Time, Single-Particle Measurements of Oligomers in Aged Ambient Aerosol Particles, Environ. Sci. Technol., 41(15), 5439–5446, doi:10.1021/es070329l, 2007.

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Murrells, T. P. and Passant, N. R.: Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds, Sci. Total Environ., 408(16), 3374–3381, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.013, 2010.

Di Biagio, C., Doppler, L., Gaimoz, C., Grand, N., Ancellet, G., Raut, J.-C., Beekmann, M., Borbon, A., Sartelet, K., Attié, J.-L., Ravetta, F. and Formenti, P.: Continental pollution in the western Mediterranean basin: vertical profiles of aerosol and trace gases measured over the sea during TRAQA 2012 and SAFMED 2013, Atmos Chem Phys, 15(16), 9611–9630, doi:10.5194/acp-15-9611-2015, 2015.

Di Carlo, P., Brune, W. H., Martinez, M., Harder, H., Lesher, R., Ren, X., Thornberry, T., Carroll, M. A., Young, V., Shepson, P. B., Riemer, D., Apel, E. and Campbell, C.: Missing OH Reactivity in a Forest: Evidence for Unknown Reactive Biogenic VOCs, Science, 304(5671), 722–725, doi:10.1126/science.1094392, 2004.

Diffenbaugh, N. S., Pal, J. S., Giorgi, F. and Gao, X.: Heat stress intensification in the Mediterranean climate change hotspot, Geophys. Res. Lett., 34(11), L11706, doi:10.1029/2007GL030000, 2007.

Dillon, T. J., Horowitz, A., Hölscher, D., Crowley, J. N., Vereecken, L. and Peeters, J.: Reaction of HO with hydroxyacetone (HOCH2C(O)CH3): rate coefficients (233–363 K) and mechanism, Phys. Chem. Chem. Phys., 8(2), 236–246, doi:10.1039/B513056E, 2006.

Ding, L. C., Ke, F., Wang, D. K. W., Dann, T. and Austin, C. C.: A new direct thermal desorption-GC/MS method: Organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC, Atmos. Environ., 43(32), 4894–4902, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.016, 2009.

Ding, X., Zheng, M., Yu, L., Zhang, X., Weber, R. J., Yan, B., Russell, A. G., Edgerton, E. S. and Wang, X.: Spatial and seasonal trends in biogenic secondary organic aerosol tracers and water-soluble organic carbon in the southeastern United States, Environ. Sci. Technol., 42(14), 5171–5176, doi:10.1021/es7032636, 2008.

Ding, X., Wang, X.-M., Gao, B., Fu, X.-X., He, Q.-F., Zhao, X.-Y., Yu, J.-Z. and Zheng, M.: Tracer-based estimation of secondary organic carbon in the Pearl River Delta, south China, J. Geophys. Res. Atmospheres, 117(D5), D05313, doi:10.1029/2011JD016596, 2012.

Ding, X., He, Q.-F., Shen, R.-Q., Yu, Q.-Q. and Wang, X.-M.: Spatial distributions of secondary organic aerosols from isoprene, monoterpenes, β-caryophyllene, and aromatics over China during summer, J. Geophys. Res. Atmospheres, 119(20), 2014JD021748, doi:10.1002/2014JD021748, 2014a.

Ding, X., He, Q.-F., Shen, R.-Q., Yu, Q.-Q. and Wang, X.-M.: Spatial distributions of secondary organic aerosols from isoprene, monoterpenes, β-caryophyllene, and aromatics over China during summer, J. Geophys. Res. Atmospheres, 119(20), 2014JD021748, doi:10.1002/2014JD021748, 2014b.

Dolgorouky, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Sinha, V., Williams, J., Marchand, N., Sauvage, S., Poulain, L., Sciare, J. and Bonsang, B.: Total OH reactivity measurements in Paris during the 2010 MEGAPOLI winter campaign, Atmos Chem Phys, 12(20), 9593–9612, doi:10.5194/acp-12-9593-2012, 2012.

Donahue, N. M., Huff Hartz, K. E., Chuong, B., Presto, A. A., Stanier, C. O., Rosenhørn, T., Robinson, A. L. and Pandis, S. N.: Critical factors determining the variation in SOA yields from terpene ozonolysis : a combined experimental and computational study, Faraday Discuss., 130, 295, doi:10.1039/b417369d, 2005.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O. and Pandis, S. N.: Coupled Partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics, Environ. Sci. Technol., 40(8), 2635–2643, doi:10.1021/es052297c, 2006.

Donahue, N. M., Robinson, A. L. and Pandis, S. N.: Atmospheric organic particulate matter : from smoke to secondary organic aerosol, Atmos. Environ., 43(1), 94–106, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.055, 2009.

Donahue, N. M., Robinson, A. L., Trump, E. R., Riipinen, I. and Kroll, J. H.: Volatility and Aging of Atmospheric Organic Aerosol, in Atmospheric and Aerosol Chemistry, vol. 339, edited by V. F. McNeill and P. A. Ariya, pp. 97–143, Springer-Verlag Berlin, Berlin., 2012.

Draper, D. C., Farmer, D. K., Desyaterik, Y. and Fry, J. L.: A qualitative comparison of secondary organic aerosol yields and composition from ozonolysis of monoterpenes at varying concentrations of NO2, Atmospheric Chem. Phys., 15(21), 12267–12281, doi:10.5194/acp-15-12267-2015, 2015.

Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S. and Worsnop, D. R.: A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment, Aerosol Sci. Technol., 39(7), 637–658, doi:10.1080/02786820500182040, 2005.

Drobinski, P., Saïd, F., Ancellet, G., Arteta, J., Augustin, P., Bastin, S., Brut, A., Caccia, J. L., Campistron, B., Cautenet, S., Colette, A., Coll, I., Corsmeier, U., Cros, B., Dabas, A., Delbarre, H., Dufour, A., Durand, P., Guénard, V., Hasel, M., Kalthoff, N., Kottmeier, C., Lasry, F., Lemonsu, A., Lohou, F., Masson, V., Menut, L., Moppert, C., Peuch, V. H., Puygrenier, V., Reitebuch, O. and Vautard, R.: Regional transport and dilution during high-pollution episodes in southern France: Summary of findings from the Field Experiment to Constraint Models of Atmospheric Pollution and Emissions Transport (ESCOMPTE), J. Geophys. Res. Atmospheres, 112(D13), D13105, doi:10.1029/2006JD007494, 2007.

van Drooge, B. L. and Ballesta, P. P.: Seasonal and Daily Source Apportionment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Concentrations in PM10 in a Semirural European Area, Environ. Sci. Technol., 43(19), 7310–7316, doi:10.1021/es901381a, 2009.

van Drooge, B. L., Nikolova, I. and Ballesta, P. P.: Thermal desorption gas chromatography–mass spectrometry as an enhanced method for the quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons from ambient air particulate matter, J. Chromatogr. A, 1216(18), 4030–4039, doi:10.1016/j.chroma.2009.02.043, 2009.

van Drooge, B. L., Crusack, M., Reche, C., Mohr, C., Alastuey, A., Querol, X., Prevot, A., Day, D. A., Jimenez, J. L. and Grimalt, J. O.: Molecular marker characterization of the organic composition of

submicron aerosols from Mediterranean urban and rural environments under contrasting meteorological conditions, Atmos. Environ., 61, 482–489, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.039, 2012.

Dusanter, S., Vimal, D., Stevens, P. S., Volkamer, R., Molina, L. T., Baker, A., Meinardi, S., Blake, D., Sheehy, P., Merten, A., Zhang, R., Zheng, J., Fortner, E. C., Junkermann, W., Dubey, M., Rahn, T., Eichinger, B., Lewandowski, P., Prueger, J. and Holder, H.: Measurements of OH and HO2 concentrations during the MCMA-2006 field campaign – Part 2: Model comparison and radical budget, Atmos Chem Phys, 9(18), 6655–6675, doi:10.5194/acp-9-6655-2009, 2009.

Edney, E. ., Kleindienst, T. ., Conver, T. ., McIver, C. ., Corse, E. . and Weathers, W. .: Polar organic oxygenates in PM2.5 at a southeastern site in the United States, Atmos. Environ., 37(28), 3947–3965, doi:10.1016/S1352-2310(03)00461-8, 2003.

Edwards, P. M., Evans, M. J., Furneaux, K. L., Hopkins, J., Ingham, T., Jones, C., Lee, J. D., Lewis, A. C., Moller, S. J., Stone, D., Whalley, L. K. and Heard, D. E.: OH reactivity in a South East Asian tropical rainforest during the Oxidant and Particle Photochemical Processes (OP3) project, Atmos Chem Phys, 13(18), 9497–9514, doi:10.5194/acp-13-9497-2013, 2013.

van Eijck, A., Opatz, T., Taraborrelli, D., Sander, R. and Hoffmann, T.: New tracer compounds for secondary organic aerosol formation from β-caryophyllene oxidation, Atmos. Environ., 80, 122–130, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.060, 2013.

Elguindi, N., Rauscher, S. A. and Giorgi, F.: Historical and future changes in maximum and minimum temperature records over Europe, Clim. Change, 117(1-2), 415–431, doi:10.1007/s10584-012-0528-z, 2012.

El Haddad, I., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Baduel, C., Voisin, D., Armengaud, A. and Jaffrezo, J.-L.: Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille, Atmospheric Chem. Phys., 11(5), 2059–2079, doi:10.5194/acp-11-2059-2011, 2011.

El-Sayed, M. M. H., Wang, Y. and Hennigan, C. J.: Direct atmospheric evidence for the irreversible formation of aqueous secondary organic aerosol, Geophys. Res. Lett., 42(13), 2015GL064556, doi:10.1002/2015GL064556, 2015.

Emanuelsson, E. U., Hallquist, M., Kristensen, K., Glasius, M., Bohn, B., Fuchs, H., Kammer, B., Kiendler-Scharr, A., Nehr, S., Rubach, F., Tillmann, R., Wahner, A., Wu, H.-C. and Mentel, T. F.: Formation of anthropogenic secondary organic aerosol (SOA) and its influence on biogenic SOA properties, Atmos Chem Phys, 13(5), 2837–2855, doi:10.5194/acp-13-2837-2013, 2013.

Enghoff, M. B. and Svensmark, H.: The role of atmospheric ions in aerosol nucleation – a review, Atmos Chem Phys, 8(16), 4911–4923, doi:10.5194/acp-8-4911-2008, 2008.

Eurachem Guides: Guide Eurachem/CITAC - Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques - Deuxième édition, [online] Available from: https://www.eurachem.org/index.php/publications/guides (Accessed 10 October 2015), 2000.

Fall, R.: Abundant oxygenates in the atmosphere: A biochemical perspective, Chem. Rev., 103(12), 4941–4951, doi:10.1021/cr0206521, 2003.

Feng, J., Li, M., Zhang, P., Gong, S., Zhong, M., Wu, M., Zheng, M., Chen, C., Wang, H. and Lou, S.: Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM2.5 in Shanghai with organic tracers, Atmos. Environ., 79, 614–622, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.022, 2013.

Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N.: Chemistry of the upper and lower atmosphere: theory, experiments, and applications, Academic press., 2000.

Fiore, A. M., Naik, V. and Leibensperger, E. M.: Air Quality and Climate Connections, J. Air Waste Manag. Assoc., 65(6), 645–685, doi:10.1080/10962247.2015.1040526, 2015.

Flores, R. M. and Doskey, P. V.: Evaluation of multistep derivatization methods for identification and quantification of oxygenated species in organic aerosol, J. Chromatogr. A, 1418, 1–11, doi:10.1016/j.chroma.2015.09.041, 2015.

Fountoukis, C. and Nenes, A.: ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K+–Ca2+–Mg2+–NH4+–Na+–SO42−–NO3−–Cl−–H2O aerosols, Atmos Chem Phys, 7(17), 4639–4659, doi:10.5194/acp-7-4639-2007, 2007.

Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M. A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjoerring, J. K., Granier, C., Neftel, A., Isaksen, I. S. A., Laj, P., Maione, M., Monks, P. S., Burkhardt, J., Daemmgen, U., Neirynck, J., Personne, E., Wichink-Kruit, R., Butterbach-Bahl, K., Flechard, C., Tuovinen, J. P., Coyle, M., Gerosa, G., Loubet, B., Altimir, N., Gruenhage, L., Ammann, C., Cieslik, S., Paoletti, E., Mikkelsen, T. N., Ro-Poulsen, H., Cellier, P., Cape, J. N., Horváth, L., Loreto, F., Niinemets, Ü., Palmer, P. I., Rinne, J., Misztal, P., Nemitz, E., Nilsson, D., Pryor, S., Gallagher, M. W., Vesala, T., Skiba, U., Brüggemann, N., Zechmeister-Boltenstern, S., Williams, J., O'Dowd, C., Facchini, M. C., de Leeuw, G., Flossman, A., Chaumerliac, N. and Erisman, J. W.: Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions, Atmos. Environ., 43(33), 5193–5267, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.068, 2009.

Frampton, M. W., Utell, M. J., Zareba, W., Oberdorster, G., Cox, C., Huang, L.-S., Morrow, P. E., Lee, F. E.-H., Chalupa, D., Frasier, L. M., Speers, D. M. and Stewart, J.: Effects of exposure to ultrafine carbon particles in healthy subjects and subjects with asthma., Res. Rep. Health Eff. Inst., (126), 1–47; discussion 49–63, 2004.

Fruekilde, P., Hjorth, J., Jensen, N. R., Kotzias, D. and Larsen, B.: Ozonolysis at vegetation surfaces : a source of acetone, 4-oxopentanal, 6-methyl-5-hepten-2-one, and geranyl acetone in the troposphere, Atmos. Environ., 32(11), 1893–1902, 1998.

Fry, J. L., Draper, D. C., Barsanti, K. C., Smith, J. N., Ortega, J., Winkle, P. M., Lawler, M. J., Brown, S. S., Edwards, P. M., Cohen, R. C. and Lee, L.: Secondary Organic Aerosol Formation and Organic Nitrate Yield from NO3 Oxidation of Biogenic Hydrocarbons, Environ. Sci. Technol., 48(20), 11944–11953, doi:10.1021/es502204x, 2014.

Fuentes, J. D., Gu, L., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J. W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Guenther, A., Sharkey, T. D. and Stockwell, W.: Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer: A Review, Bull. Am. Meteorol. Soc., 81(7), 1537–1575, doi:10.1175/1520-0477(2000)081<1537:BHITAB>2.3.CO;2, 2000.

Fujiwara, F., Guiñez, M., Cerutti, S. and Smichowski, P.: UHPLC-(+)APCI-MS/MS determination of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter and tree barks collected in Buenos Aires city, Microchem. J., 116, 118–124, doi:10.1016/j.microc.2014.04.004, 2014.

Fu, P. and Kawamura, K.: Diurnal variations of polar organic tracers in summer forest aerosols: A case study of a Quercus and Picea mixed forest in Hokkaido, Japan, Geochem. J., 45(4), 297–308, doi:10.2343/geochemj.1.0123, 2011.

Fu, P., Kawamura, K., Chen, J. and Barrie, L. A.: Isoprene, monoterpene, and sesquiterpene oxidation products in the high Arctic aerosols during late winter to early summer, Environ. Sci. Technol., 43(11), 4022–4028, doi:10.1021/es803669a, 2009.

Fu, P. Q., Kawamura, K., Chen, J., Charriere, B. and Sempere, R.: Organic molecular composition of marine aerosols over the Arctic Ocean in summer: contributions of primary emission and secondary aerosol formation, Biogeosciences, 10(2), 653–667, doi:10.5194/bg-10-653-2013, 2013.

Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K. and others: Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, Atmospheric Chem. Phys., 6(7), 2017–2038, 2006.

Gangoiti, G., Millán, M. M., Salvador, R. and Mantilla, E.: Long-range transport and re-circulation of pollutants in the western Mediterranean during the project Regional Cycles of Air Pollution in the West-Central Mediterranean Area, Atmos. Environ., 35(36), 6267–6276, doi:10.1016/S1352-2310(01)00440-X, 2001.

Gao, B., Guo, H., Wang, X.-M., Zhao, X.-Y., Ling, Z.-H., Zhang, Z. and Liu, T.-Y.: Tracer-based source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in PM2.5 in Guangzhou, southern China, using positive matrix factorization (PMF), Environ. Sci. Pollut. Res., 20(4), 2398–2409, doi:10.1007/s11356-012-1129-0, 2012.

Gao, S., Keywood, M., Ng, N. L., Surratt, J., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Low-Molecular-Weight and Oligomeric Components in Secondary Organic Aerosol from the Ozonolysis of Cycloalkenes and α-Pinene, J. Phys. Chem. A, 108(46), 10147–10164, doi:10.1021/jp047466e, 2004a.

Gao, S., Ng, N. L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J., Yoo, K. Y., Beauchamp, J. L., Hodyss, R. P., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Particle Phase Acidity and Oligomer Formation in Secondary Organic Aerosol, Environ. Sci. Technol., 38(24), 6582–6589, doi:10.1021/es049125k, 2004b.

Gao, X. and Giorgi, F.: Increased aridity in the Mediterranean region under greenhouse gas forcing estimated from high resolution simulations with a regional climate model, Glob. Planet. Change, 62(3–4), 195–209, doi:10.1016/j.gloplacha.2008.02.002, 2008.

Garzón, J. P., Huertas, J. I., Magaña, M., Huertas, M. E., Cárdenas, B., Watanabe, T., Maeda, T., Wakamatsu, S. and Blanco, S.: Volatile organic compounds in the atmosphere of Mexico City, Atmos. Environ., 119, 415–429, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.014, 2015.

Gaudel, A., Ancellet, G. and Godin-Beekmann, S.: Analysis of 20 years of tropospheric ozone vertical profiles by lidar and ECC at Observatoire de Haute Provence (OHP) at 44°N, 6.7°E, Atmos. Environ., 113, 78–89, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.04.028, 2015.

Gelencsér, A., Siszler, K. and Hlavay, J.: Toluene−Benzene Concentration Ratio as a Tool for Characterizing the Distance from Vehicular Emission Sources, Environ. Sci. Technol., 31(10), 2869–2872, doi:10.1021/es970004c, 1997.

Gensch, I., Hohaus, T., Kimmel, J., Jayne, J. T., Worsnop, D. R. and Kiendler-Scharr, A.: Experimental determination of partition coefficient for β-pinene ozonolysis products in SOA, vol. 15, pp. EGU2013–6290. [online] Available from: http://adsabs.harvard.edu/abs/2013EGUGA..15.6290G (Accessed 11 July 2016), 2013.

Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M. and Mihalopoulos, N.: Analysis of ozone trends in the east Mediterranean, in Proceedings of the 9th International Conference on Environmental Science and Technology, Vol A - Oral Presentations, Pts A and B, edited by T. D. Lekkas, pp. A485–A490, Univ Aegean, Athens., 2005a.

Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Kanakidou, M. and Mihalopoulos, N.: Ozone variability in the marine boundary layer of the eastern Mediterranean based on 7-year observations, J. Geophys. Res.-Atmospheres, 110(D15), D15309, doi:10.1029/2005JD005991, 2005b.

Ghio, A. J.: Biological Effects of Utah Valley Ambient Air Particles in Humans: A Review, J. Aerosol Med., 17(2), 157–164, doi:10.1089/0894268041457200, 2004.

Giannakopoulos, C., Le Sager, P., Bindi, M., Moriondo, M., Kostopoulou, E. and Goodess, C. M.: Climatic changes and associated impacts in the Mediterranean resulting from a 2 °C global warming, Glob. Planet. Change, 68(3), 209–224, doi:10.1016/j.gloplacha.2009.06.001, 2009.

Giechaskiel, B., Maricq, M., Ntziachristos, L., Dardiotis, C., Wang, X., Axmann, H., Bergmann, A. and Schindler, W.: Review of motor vehicle particulate emissions sampling and measurement: From smoke and filter mass to particle number, J. Aerosol Sci., 67, 48–86, doi:10.1016/j.jaerosci.2013.09.003, 2014.

Gilmour, P. S., Brown, D. M., Lindsay, T. G., Beswick, P. H., MacNee, W. and Donaldson, K.: Adverse health effects of PM10 particles: involvement of iron in generation of hydroxyl radical., Occup. Environ. Med., 53(12), 817–822, doi:10.1136/oem.53.12.817, 1996.

Giorgi, F.: Climate change hot-spots, Geophys. Res. Lett., 33(8), L08707, doi:10.1029/2006GL025734, 2006.

Glasius, M. and Goldstein, A. H.: Recent discoveries and future challenges in atmospheric organic chemistry, Environ. Sci. Technol., doi:10.1021/acs.est.5b05105, 2016.

Goldstein, A. H. and Galbally, I. E.: Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere, Environ. Sci. Technol., 41(5), 1514–1521, 2007.

Goldstein, A. H., Goulden, M. L., Munger, J. W., Wofsy, S. C. and Geron, C. D.: Seasonal course of isoprene emissions from a midlatitude deciduous forest, J. Geophys. Res. Atmospheres, 103(D23), 31045–31056, doi:10.1029/98JD02708, 1998.

Gómez-González, Y., Surratt, J. D., Cuyckens, F., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Blockhuys, F., Van Alsenoy, C., Maenhaut, W. and Claeys, M.: Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(−) electrospray ionization mass spectrometry, J. Mass Spectrom., 43(3), 371–382, doi:10.1002/jms.1329, 2008.

Graham, B., Guyon, P., Taylor, P. E., Artaxo, P., Maenhaut, W., Glovsky, M. M., Flagan, R. C. and Andreae, M. O.: Organic compounds present in the natural Amazonian aerosol: Characterization by gas chromatography–mass spectrometry, J. Geophys. Res. Atmospheres, 108(D24), 4766, doi:10.1029/2003JD003990, 2003.

Grandesso, E., Pérez Ballesta, P. and Kowalewski, K.: Thermal desorption GC–MS as a tool to provide PAH certified standard reference material on particulate matter quartz filters, Talanta, 105, 101–108, doi:10.1016/j.talanta.2012.11.047, 2013.

Graus, M., Müller, M. and Hansel, A.: High resolution PTR-TOF: Quantification and formula confirmation of VOC in real time, J. Am. Soc. Mass Spectrom., 21(6), 1037–1044, doi:10.1016/j.jasms.2010.02.006, 2011.

Grieshop, A. P., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Is the gas-particle partitioning in alpha-pinene secondary organic aerosol reversible?, Geophys. Res. Lett., 34(14), doi:10.1029/2007GL029987, 2007.

Grover, B. D., Eatough, N. L., Eatough, D. J., Chow, J. C., Watson, J. G., Ambs, J. L., Meyer, M. B., Hopke, P. K., Al-Horr, R., Later, D. W. and Wilson, W. E.: Measurement of Both Nonvolatile and Semi-Volatile Fractions of Fine Particulate Matter in Fresno, CA, Aerosol Sci. Technol., 40(10), 811–826, doi:10.1080/02786820600615071, 2006.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, J. Geophys. Res. Atmospheres, 100(D5), 8873–8892, doi:10.1029/94JD02950, 1995.

Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K. and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, J. Geophys. Res. Atmospheres, 98(D7), 12609–12617, doi:10.1029/93JD00527, 1993.

Habeebullah, T. M.: Risk assessment of exposure to BTEX in the Holy City of Makkah, Arab. J. Geosci., 8(2), 1155–1162, doi:10.1007/s12517-013-1231-8, 2014.

Hagino, H. and Nakayama, A.: Determination of Acrolein in the Atmosphere by High Performance Liquid Chromatography with Non Acidified DNPH Derivatization, Bunseki Kagaku, 59(3), 251–256, 2010.

Haider, M. M., Hartinger, I., Göschl, K. and Demmelmair, A.: Quantitative Determination of Silanol in Quartz Applying Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform and Chemometrics, Appl. Spectrosc., 58(6), 679–682, doi:10.1366/000370204872935, 2004.

Hair, M. L.: Glass Surfaces Hydroxyl groups on silica surface, J. Non-Cryst. Solids, 19, 299–309, doi:10.1016/0022-3093(75)90095-2, 1975.

Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S. M. and Atkinson, R.: Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O3 with a series of monoterpenes, J. Atmospheric Chem., 18(1), 75–102, doi:10.1007/BF00694375, 1994.

Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, Atmos Chem Phys, 9(14), 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, 2009.

Hamilton, J. F., Webb, P. J., Lewis, A. C., Hopkins, J. R., Smith, S. and Davy, P.: Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS, Atmospheric Chem. Phys., 4(5), 1279–1290, 2004.

Hand, V. L., Capes, G., Vaughan, D. J., Formenti, P., Haywood, J. M. and Coe, H.: Evidence of internal mixing of African dust and biomass burning particles by individual particle analysis using electron beam techniques, J. Geophys. Res.-Atmospheres, 115, D13301, doi:10.1029/2009JD012938, 2010.

Hansel, A., Jordan, A., Holzinger, R., Prazeller, P., Vogel, W. and Lindinger, W.: Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process., 149–150, 609–619, doi:10.1016/0168-1176(95)04294-U, 1995.

Hansen, A. M. K., Kristensen, K., Nguyen, Q. T., Zare, A., Cozzi, F., Nojgaard, J. K., Skov, H., Brandt, J., Christensen, J. H., Strom, J., Tunved, P., Krejci, R. and Glasius, M.: Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: speciation, annual variation and concentration levels, Atmospheric Chem. Phys., 14(15), 7807–7823, doi:10.5194/acp-14-7807-2014, 2014a.

Hansen, R. F., Griffith, S. M., Dusanter, S., Rickly, P. S., Stevens, P. S., Bertman, S. B., Carroll, M. A., Erickson, M. H., Flynn, J. H., Grossberg, N., Jobson, B. T., Lefer, B. L. and Wallace, H. W.: Measurements of total hydroxyl radical reactivity during CABINEX 2009 – Part 1: field measurements, Atmos Chem Phys, 14(6), 2923–2937, doi:10.5194/acp-14-2923-2014, 2014b.

Han, Y., Iwamoto, Y., Nakayama, T., Kawamura, K. and Mochida, M.: Formation and evolution of biogenic secondary organic aerosol over a forest site in Japan, J. Geophys. Res. Atmospheres, 119(1), 2013JD020390, doi:10.1002/2013JD020390, 2014.

Harrison, R. M. and Yin, J.: Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?, Sci. Total Environ., 249(1–3), 85–101, doi:10.1016/S0048-9697(99)00513-6, 2000.

Hastings, W. P., Koehler, C. A., Bailey, E. L. and De Haan, D. O.: Secondary Organic Aerosol Formation by Glyoxal Hydration and Oligomer Formation: Humidity Effects and Equilibrium Shifts during Analysis, Environ. Sci. Technol., 39(22), 8728–8735, doi:10.1021/es050446l, 2005.

Hatch, L. E., Creamean, J. M., Ault, A. P., Surratt, J. D., Chan, M. N., Seinfeld, J. H., Edgerton, E. S., Su, Y. and Prather, K. A.: Measurements of isoprene-derived organosulfates in ambient aerosols by aerosol time-of-flight mass spectrometry - Part 1 : Single particle atmospheric observations in Atlanta, Environ. Sci. Technol., 45(12), 5105–5111, doi:10.1021/es103944a, 2011.

Hayes, P. L., Ortega, A. M., Cubison, M. J., Froyd, K. D., Zhao, Y., Cliff, S. S., Hu, W. W., Toohey, D. W., Flynn, J. H., Lefer, B. L., Grossberg, N., Alvarez, S., Rappenglück, B., Taylor, J. W., Allan, J. D., Holloway, J. S., Gilman, J. B., Kuster, W. C., de Gouw, J. A., Massoli, P., Zhang, X., Liu, J., Weber, R. J., Corrigan, A. L., Russell, L. M., Isaacman, G., Worton, D. R., Kreisberg, N. M., Goldstein, A. H., Thalman, R., Waxman, E. M., Volkamer, R., Lin, Y. H., Surratt, J. D., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H., Dusanter, S., Griffith, S., Stevens, P. S., Brioude, J., Angevine, W. M. and Jimenez, J. L.: Organic aerosol composition and sources in Pasadena, California, during the 2010 CalNex campaign, J. Geophys. Res. Atmospheres, 118(16), 9233–9257, doi:10.1002/jgrd.50530, 2013.

Hays, M. D. and Lavrich, R. J.: Developments in direct thermal extraction gas chromatography-mass spectrometry of fine aerosols, TrAC Trends Anal. Chem., 26(2), 88–102, doi:10.1016/j.trac.2006.08.007, 2007.

Heald, C. L., Jacob, D. J., Park, R. J., Russell, L. M., Huebert, B. J., Seinfeld, J. H., Liao, H. and Weber, R. J.: A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models: large tropospheric source of OC aerosols, Geophys. Res. Lett., 32(18), n/a–n/a, doi:10.1029/2005GL023831, 2005.

Heald, C. L., Kroll, J. H., Jimenez, J. L., Docherty, K. S., DeCarlo, P. F., Aiken, A. C., Chen, Q., Martin, S. T., Farmer, D. K. and Artaxo, P.: A simplified description of the evolution of organic aerosol composition in the atmosphere: Van Krevelen Diagram of organic aerosol, Geophys. Res. Lett., 37(8), n/a–n/a, doi:10.1029/2010GL042737, 2010a.

Heald, C. L., Ridley, D. A., Kreidenweis, S. M. and Drury, E. E.: Satellite observations cap the atmospheric organic aerosol budget : FRONTIER, Geophys. Res. Lett., 37(24), n/a–n/a, doi:10.1029/2010GL045095, 2010b.

Healy, R. M., Wenger, J. C., Metzger, A., Duplissy, J., Kalberer, M. and Dommen, J.: Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene, Atmos Chem Phys, 8(12), 3215–3230, doi:10.5194/acp-8-3215-2008, 2008.

Healy, R. M., Temime, B., Kuprovskyte, K. and Wenger, J. C.: Effect of relative humidity on gas/particle partitioning and aerosol mass yield in the photooxidation of p-xylene, Environ. Sci. Technol., 43(6), 1884–1889, doi:10.1021/es802404z, 2009.

Hellén, H., Dommen, J., Metzger, A., Gascho, A., Duplissy, J., Tritscher, T., Prevot, A. S. H. and Baltensperger, U.: Using Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry for Online Analysis of Secondary Organic Aerosols, Environ. Sci. Technol., 42(19), 7347–7353, doi:10.1021/es801279m, 2008.

Helmig, D. and Vierling, L.: Water Adsorption Capacity of the Solid Adsorbents Tenax TA, Tenax GR, Carbotrap, Carbotrap C, Carbosieve SIII, and Carboxen 569 and Water Management Techniques for the Atmospheric Sampling of Volatile Organic Trace Gases, Anal. Chem., 67(23), 4380–4386, doi:10.1021/ac00119a029, 1995.

Henze, D. K., Seinfeld, J. H., Ng, N. L., Kroll, J. H., Fu, T.-M., Jacob, D. J. and Heald, C. L.: Global modeling of secondary organic aerosol formation from aromatic hydrocarbons: high-vs. low-yield pathways, Atmospheric Chem. Phys., 8(9), 2405–2420, 2008.

von Hessberg, C., von Hessberg, P., Poeschl, U., Bilde, M., Nielsen, O. J. and Moortgat, G. K.: Temperature and humidity dependence of secondary organic aerosol yield from the ozonolysis of beta-pinene, Atmospheric Chem. Phys., 9(11), 3583–3599, 2009.

Hildebrandt, L., Engelhart, G. J., Mohr, C., Kostenidou, E., Lanz, V. A., Bougiatioti, A., DeCarlo, P. F., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Mihalopoulos, N., Donahue, N. M. and Pandis, S. N.: Aged organic aerosol in the Eastern Mediterranean: the Finokalia Aerosol Measurement Experiment-2008, Atmospheric Chem. Phys., 10(9), 4167–4186, doi:10.5194/acp-10-4167-2010, 2010.

Hildebrandt Ruiz, L., Paciga, A. L., Cerully, K. M., Nenes, A., Donahue, N. M. and Pandis, S. N.: Formation and aging of secondary organic aerosol from toluene: changes in chemical composition, volatility, and hygroscopicity, Atmospheric Chem. Phys., 15(14), 8301–8313, doi:10.5194/acp-15-8301-2015, 2015.

Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Canagaratna, M. R., DeCarlo, P. F., Kleinman, L. and Fast, J.: Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation, Atmos Chem Phys, 10(12), 5491–5514, doi:10.5194/acp-10-5491-2010, 2010.

Hohaus, T., Gensch, I., Kimmel, J., Worsnop, D. R. and Kiendler-Scharr, A.: Experimental determination of the partitioning coefficient of β-pinene oxidation products in SOAs, Phys. Chem. Chem. Phys., 17(22), 14796–14804, doi:10.1039/C5CP01608H, 2015.

Holopainen, J. K. and Gershenzon, J.: Multiple stress factors and the emission of plant VOCs, Trends Plant Sci., 15(3), 176–184, doi:10.1016/j.tplants.2010.01.006, 2010.

Ho, S. S. H. and Yu, J. Z.: Feasibility of Collection and Analysis of Airborne Carbonyls by On-Sorbent Derivatization and Thermal Desorption, Anal. Chem., 74(6), 1232–1240, doi:10.1021/ac015708q, 2002.

Hoyle, C. R., Boy, M., Donahue, N. M., Fry, J. L., Glasius, M., Guenther, A., Hallar, A. G., Huff Hartz, K., Petters, M. D., Petäjä, T., Rosenoern, T. and Sullivan, A. P.: A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol, Atmospheric Chem. Phys., 11(1), 321–343, doi:10.5194/acp-11-321-2011, 2011.

Huang, M., Hao, L., Guo, X., Hu, C., Gu, X., Zhao, W., Wang, Z., Fang, L. and Zhang, W.: Characterization of secondary organic aerosol particles using aerosol laser time-of-flight mass spectrometer coupled with FCM clustering algorithm, Atmos. Environ., 64, 85–94, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.044, 2012.

Iinuma, Y., Böge, O., Gnauk, T. and Herrmann, H.: Aerosol-chamber study of the α-pinene/O3 reaction : influence of particle acidity on aerosol yields and products, Atmos. Environ., 38(5), 761–773, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.10.015, 2004.

Iinuma, Y., Müller, C., Berndt, T., Böge, O., Claeys, M. and Herrmann, H.: Evidence for the Existence of Organosulfates from β-Pinene Ozonolysis in Ambient Secondary Organic Aerosol, Environ. Sci. Technol., 41(19), 6678–6683, doi:10.1021/es070938t, 2007a.

Iinuma, Y., Müller, C., Böge, O., Gnauk, T. and Herrmann, H.: The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions, Atmos. Environ., 41(27), 5571–5583, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.007, 2007b.

Iinuma, Y., Böge, O., Kahnt, A. and Herrmann, H.: Laboratory chamber studies on the formation of organosulfates from reactive uptake of monoterpene oxides, Phys. Chem. Chem. Phys., 11(36), 7985–7997, doi:10.1039/B904025K, 2009.

Im, U., Daskalakis, N., Markakis, K., Vrekoussis, M., Hjorth, J., Myriokefalitakis, S., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Richter, A., Burrows, J., Pozzoli, L., Unal, A., Kindap, T. and Kanakidou, M.: Simulated air quality and pollutant budgets over Europe in 2008, Sci. Total Environ., 470, 270–281, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.09.090, 2014.

Institut de veille sanitaire: Résumé des résultats du projet Aphekom 2008-2011: des clés pour mieux comprendre les impacts de la pollution atmosphérique urbaine sur la santé en Europe, Institut de veille sanitaire, Saint-Maurice., 2012.

Itoh, N., Tao, H. and Ibusuki, T.: In-tube silylation in combination with thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry for the determination of hydroxy polycyclic aromatic hydrocarbons in water, Anal. Chim. Acta, 555(2), 201–209, doi:10.1016/j.aca.2005.09.027, 2006.

Jacob, D. J., Field, B. D., Jin, E. M., Bey, I., Li, Q., Logan, J. A., Yantosca, R. M. and Singh, H. B.: Atmospheric budget of acetone, J. Geophys. Res. Atmospheres, 107(D10), ACH 5–1, doi:10.1029/2001JD000694, 2002.

Jacobson, M. C., Hansson, H.-C., Noone, K. J. and Charlson, R. J.: Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science, Rev. Geophys., 38(2), 267–294, doi:10.1029/1998RG000045, 2000.

Jalava, P. I., Happo, M. S., Kelz, J., Brunner, T., Hakulinen, P., Mäki-Paakkanen, J., Hukkanen, A., Jokiniemi, J., Obernberger, I. and Hirvonen, M.-R.: In vitro toxicological characterization of particulate emissions from residential biomass heating systems based on old and new technologies, Atmos. Environ., 50, 24–35, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.009, 2012.

Jang, M. and Kamens, R. M.: Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst, Environ. Sci. Technol., 35(24), 4758–4766, doi:10.1021/es010790s, 2001.

Jang, M., Czoschke, N. M., Lee, S. and Kamens, R. M.: Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions, Science, 298(5594), 814–817, doi:10.1126/science.1075798, 2002.

Jang, M., Carroll, B., Chandramouli, B. and Kamens, R. M.: Particle growth by acid-catalyzed heterogeneous reactions of organic carbonyls on preexisting aerosols, Environ. Sci. Technol., 37(17), 3828–3837, doi:10.1021/es021005u, 2003.

Janhäll, S.: Review on urban vegetation and particle air pollution – Deposition and dispersion, Atmos. Environ., 105, 130–137, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.01.052, 2015.

Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H. and Edney, E. O.: Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes, Environ. Sci. Technol., 39(15), 5661–5673, doi:10.1021/es048111b, 2005.

Jaoui, M., Corse, E., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H., Lewandowski, M. and Edney, E. O.: Analysis of Secondary Organic Aerosol Compounds from the Photooxidation of d -Limonene in the Presence of

NOx and their Detection in Ambient PM2.5, Environ. Sci. Technol., 40(12), 3819–3828, doi:10.1021/es052566z, 2006.

Jaoui, M., Lewandowski, M., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H. and Edney, E. O.: Bêta-caryophyllinic acid : an atmospheric tracer for bêta-caryophyllene secondary organic aerosol, Geophys. Res. Lett., 34(5), doi:10.1029/2006GL028827, 2007.

Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H., Lewandowski, M. and Lonneman, W. A.: SOA formation from the atmospheric oxidation of 2-methyl-3-buten-2-ol and its implications for PM2,5, Atmospheric Chem. Phys., 12(4), 2173–2188, doi:10.5194/acp-12-2173-2012, 2012.

Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Docherty, K. S., Lewandowski, M. and Offenberg, J. H.: Secondary organic aerosol formation from the oxidation of a series of sesquiterpenes: α-cedrene, β-caryophyllene, α-humulene and α-farnesene with O3, OH and NO3 radicals, Environ. Chem., 10(3), 178–193, 2013.

Jaoui, M., Lewandowski, M., Docherty, K., Offenberg, J. H. and Kleindienst, T. E.: Atmospheric oxidation of 1,3-butadiene : characterization of gas and aerosol reaction products and implications for PM2.5, Atmospheric Chem. Phys., 14(24), 13681–13704, doi:10.5194/acp-14-13681-2014, 2014.

Jenkin, M., Shallcross, D. E. and Harvey, J. N.: Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of α- and β-pinene, Atmos. Environ., 34(18), 2837–2850, doi:10.1016/S1352-2310(00)00087-X, 2000.

Jenkin, M. E.: Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from α-and β-pinene ozonolysis using MCM v3, Atmospheric Chem. Phys., 4(7), 1741–1757, 2004.

Jenkin, M. E., Young, J. C. and Rickard, A. R.: The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene, Atmospheric Chem. Phys., 15(20), 11433–11459, doi:10.5194/acp-15-11433-2015, 2015.

Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W. and Davidovits, P.: Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, J. Geophys. Res. Atmospheres, 108(D7), 8425, doi:10.1029/2001JD001213, 2003.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., E., Dunlea, J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U. and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, Science, 326(5959), 1525–1529, doi:10.1126/science.1180353, 2009.

Jokinen, T., Berndt, T., Makkonen, R., Kerminen, V.-M., Junninen, H., Paasonen, P., Stratmann, F., Herrmann, H., Guenther, A. B., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Ehn, M. and Sipilä, M.: Production of extremely low volatile organic compounds from biogenic emissions: Measured yields and atmospheric implications, Proc. Natl. Acad. Sci., 112(23), 7123–7128, doi:10.1073/pnas.1423977112, 2015.

Kahnt, A., Iinuma, Y., Mutzel, A., Böge, O., Claeys, M. and Herrmann, H.: Campholenic aldehyde ozonolysis: a mechanism leading to specific biogenic secondary organic aerosol constituents, Atmos Chem Phys, 14(2), 719–736, doi:10.5194/acp-14-719-2014, 2014.

Kaiser, J., Skog, K. M., Baumann, K., Bertman, S. B., Brown, S. B., Brune, W. H., Crounse, J. D., de Gouw, J. A., Edgerton, E. S., Feiner, P. A., Goldstein, A. H., Koss, A., Misztal, P. K., Nguyen, T. B., Olson, K. F.,

St. Clair, J. M., Teng, A. P., Toma, S., Wennberg, P. O., Wild, R. J., Zhang, L. and Keutsch, F. N.: Speciation of OH reactivity above the canopy of an isoprene-dominated forest, Atmos Chem Phys, 16(14), 9349–9359, doi:10.5194/acp-16-9349-2016, 2016.

Kajos, M. K., Rantala, P., Hill, M., Hellen, H., Aalto, J., Patokoski, J., Taipale, R., Hoerger, C. C., Reimann, S., Ruuskanen, T. M., Rinne, J. and Petaja, T.: Ambient measurements of aromatic and oxidized VOCs by PTR-MS and GC-MS: intercomparison between four instruments in a boreal forest in Finland, Atmospheric Meas. Tech., 8(10), 4453–4473, doi:10.5194/amt-8-4453-2015, 2015.

Kalabokas, P., Bartzis, J. G., Bomboi, T., Ciccioli, P., Cieslik, S., Dlugi, R., Foster, P., Kotzias, D. and Steinbrecher, R.: BEMA: A European Commision Project on Biogenic Emmissions in the Mediterranean AreaAmbient atmospheric trace gas concentrations and meteorological parameters during the first BEMA measuring campaign on May 1994 at Castelporziano, Italy, Atmos. Environ., 31, 67–77, doi:10.1016/S1352-2310(97)00075-7, 1997.

Kalabokas, P. D., Mihalopoulos, N., Ellul, R., Kleanthous, S. and Repapis, C. C.: An investigation of the meteorological and photochemical factors influencing the background rural and marine surface ozone levels in the Central and Eastern Mediterranean, Atmos. Environ., 42(34), 7894–7906, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.009, 2008.

Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R. and Baltensperger, U.: Identification of Polymers as Major Components of Atmospheric Organic Aerosols, Science, 303(5664), 1659–1662, doi:10.1126/science.1092185, 2004.

Kalogridis, A.-C.: Caractérisation des composés organiques volatils en région méditerranéenne, Paris 11. [online] Available from: http://www.theses.fr/2014PA112314 (Accessed 3 August 2016), 2014.

Kalogridis, C., Gros, V., Sarda-Esteve, R., Langford, B., Loubet, B., Bonsang, B., Bonnaire, N., Nemitz, E., Genard, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Ormeño, E., Baisnée, D., Reiter, I. and Lathière, J.: Concentrations and fluxes of isoprene and oxygenated VOCs at a French Mediterranean oak forest, Atmospheric Chem. Phys., 14(18), 10085–10102, doi:10.5194/acp-14-10085-2014, 2014.

Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, Atmos Chem Phys, 5(4), 1053–1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005, 2005.

Karagulian, F., Belis, C. A., Lagler, F., Barbiere, M. and Gerboles, M.: Evaluation of a portable nephelometer against the Tapered Element Oscillating Microbalance method for monitoring PM2.5, J. Environ. Monit., 14(8), 2145–2153, doi:10.1039/C2EM30099K, 2012.

Kaser, L., Karl, T., Schnitzhofer, R., Graus, M., Herdlinger-Blatt, I. S., DiGangi, J. P., Sive, B., Turnipseed, A., Hornbrook, R. S., Zheng, W., Flocke, F. M., Guenther, A., Keutsch, F. N., Apel, E. and Hansel, A.: Comparison of different real time VOC measurement techniques in a ponderosa pine forest, Atmospheric Chem. Phys., 13(5), 2893–2906, doi:10.5194/acp-13-2893-2013, 2013.

Katsouyanni, K., Touloumi, G., Samoli, E., Gryparis, A., Le Tertre, A., Monopolis, Y., Rossi, G., Zmirou, D., Ballester, F., Boumghar, A., Anderson, H. R., Wojtyniak, B., Paldy, A., Braunstein, R., Pekkanen, J., Schindler, C. and Schwartz, J.: Confounding and effect modification in the short-term effects of ambient particles on total mortality: results from 29 European cities within the APHEA2 project, Epidemiol. Camb. Mass, 12(5), 521–531, 2001.

Kavouras, I. G. and Stephanou, E. G.: Direct evidence of atmospheric secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation, Environ. Sci. Technol., 36(23), 5083–5091, doi:10.1021/es025811c, 2002.

Kawamura, K. and Ikushima, K.: Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, Environ. Sci. Technol., 27(10), 2227–2235, doi:10.1021/es00047a033, 1993.

Kawamura, K. and Yasui, O.: Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere, Atmos. Environ., 39(10), 1945–1960, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.12.014, 2005.

Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, J. Atmospheric Chem., 33(1), 23–88, doi:10.1023/A:1006127516791, 1999.

Kessler, S. H., Smith, J. D., Che, D. L., Worsnop, D. R., Wilson, K. R. and Kroll, J. H.: Chemical Sinks of Organic Aerosol: Kinetics and Products of the Heterogeneous Oxidation of Erythritol and Levoglucosan, Environ. Sci. Technol., 44(18), 7005–7010, doi:10.1021/es101465m, 2010.

Khan, M. A. H., Cooke, M. C., Utembe, S. R., Archibald, A. T., Maxwell, P., Morris, W. C., Xiao, P., Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Percival, C. J., Walsh, R. C., Young, T. D. S., Simmonds, P. G., Nickless, G., O'Doherty, S. and Shallcross, D. E.: A study of global atmospheric budget and distribution of acetone using global atmospheric model STOCHEM-CRI, Atmos. Environ., 112, 269–277, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.04.056, 2015.

Khlystov, A., Stanier, C. O., Takahama, S. and Pandis, S. N.: Water content of ambient aerosol during the Pittsburgh Air Quality Study, J. Geophys. Res. Atmospheres, 110(D7), D07S10, doi:10.1029/2004JD004651, 2005.

Kidd, C., Perraud, V., Wingen, L. M. and Finlayson-Pitts, B. J.: Integrating phase and composition of secondary organic aerosol from the ozonolysis of α-pinene, Proc. Natl. Acad. Sci., 111(21), 7552–7557, doi:10.1073/pnas.1322558111, 2014.

Kim, K.-H., Kim, Y.-H. and Brown, R. J. C.: Conditions for the optimal analysis of volatile organic compounds in air with sorbent tube sampling and liquid standard calibration: demonstration of solvent effect, Anal. Bioanal. Chem., 405(26), 8397–8408, doi:10.1007/s00216-013-7263-9, 2013.

Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagné, S., Ickes, L., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Downard, A., Ehn, M., Flagan, R. C., Haider, S., Hansel, A., Hauser, D., Jud, W., Junninen, H., Kreissl, F., Kvashin, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Lima, J., Lovejoy, E. R., Makhmutov, V., Mathot, S., Mikkilä, J., Minginette, P., Mogo, S., Nieminen, T., Onnela, A., Pereira, P., Petäjä, T., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Vanhanen, J., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Walther, H., Weingartner, E., Wex, H., Winkler, P. M., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Baltensperger, U. and Kulmala, M.: Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation, Nature, 476(7361), 429–433, doi:10.1038/nature10343, 2011.

Kitanovski, Z., Grgić, I. and Veber, M.: Characterization of carboxylic acids in atmospheric aerosols using hydrophilic interaction liquid chromatography tandem mass spectrometry, J. Chromatogr. A, 1218(28), 4417–4425, doi:10.1016/j.chroma.2011.05.020, 2011.

Kleffmann, J., Gavriloaiei, T., Hofzumahaus, A., Holland, F., Koppmann, R., Rupp, L., Schlosser, E., Siese, M. and Wahner, A.: Daytime formation of nitrous acid: A major source of OH radicals in a forest, Geophys. Res. Lett., 32(5), L05818, doi:10.1029/2005GL022524, 2005.

Kleindienst, T. E., Conver, T. S., McIver, C. D. and Edney, E. O.: Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient PM2. 5, J. Atmospheric Chem., 47(1), 79–100, 2004.

Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Lewis, C. W., Bhave, P. V. and Edney, E. O.: Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location, Atmos. Environ., 41(37), 8288–8300, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.045, 2007.

Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H. and Docherty, K. S.: The formation of SOA and chemical tracer compounds from the photooxidation of naphthalene and its methyl analogs in the presence and absence of nitrogen oxides, Atmospheric Chem. Phys., 12(18), 8711–8726, doi:10.5194/acp-12-8711-2012, 2012.

Knox, E. G.: Atmospheric pollutants and mortalities in English local authority areas, J. Epidemiol. Community Health, 62(5), 442–447, doi:10.1136/jech.2007.065862, 2008.

Koike, E., Yanagisawa, R. and Takano, H.: Toxicological effects of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives on respiratory cells, Atmos. Environ., 97, 529–536, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.04.003, 2014.

Kostenidou, E., Florou, K., Kaltsonoudis, C., Tsiflikiotou, M., Vratolis, S., Eleftheriadis, K. and Pandis, S. N.: Sources and chemical characterization of organic aerosol during the summer in the eastern Mediterranean, Atmos Chem Phys, 15(19), 11355–11371, doi:10.5194/acp-15-11355-2015, 2015a.

Kostenidou, E., Florou, K., Kaltsonoudis, C., Tsiflikiotou, M., Vratolis, S., Eleftheriadis, K. and Pandis, S. N.: Sources and chemical characterization of organic aerosol during the summer in the eastern Mediterranean, Atmospheric Chem. Phys., 15(19), 11355–11371, doi:10.5194/acp-15-11355-2015, 2015b.

Kourtchev, I., Ruuskanen, T., Maenhaut, W., Kulmala, M. and Claeys, M.: Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland, Atmospheric Chem. Phys., 5(10), 2761–2770, 2005.

Kourtchev, I., Ruuskanen, T. M., Keronen, P., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Reissell, A., Chi, X., Vermeylen, R., Kulmala, M., Maenhaut, W. and Claeys, M.: Determination of isoprene and α-/β-pinene oxidation products in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland: diel variations and possible link with particle formation events, Plant Biol., 10(1), 138–149, doi:10.1055/s-2007-964945, 2008a.

Kourtchev, I., Warnke, J., Maenhaut, W., Hoffmann, T. and Claeys, M.: Polar organic marker compounds in PM2.5 aerosol from a mixed forest site in western Germany, Chemosphere, 73(8), 1308–1314, doi:10.1016/j.chemosphere.2008.07.011, 2008b.

Kourtchev, I., Copolovici, L., Claeys, M. and Maenhaut, W.: Characterization of atmospheric aerosols at a forested site in Central Europe, Environ. Sci. Technol., 43(13), 4665–4671, 2009.

Kourtchev, I., Giorio, C., Manninen, A., Wilson, E., Mahon, B., Aalto, J., Kajos, M., Venables, D., Ruuskanen, T., Levula, J., Loponen, M., Connors, S., Harris, N., Zhao, D., Kiendler-Scharr, A., Mentel, T., Rudich, Y., Hallquist, M., Doussin, J.-F., Maenhaut, W., Bäck, J., Petäjä, T., Wenger, J., Kulmala, M. and Kalberer, M.: Enhanced Volatile Organic Compounds emissions and organic aerosol mass increase the oligomer content of atmospheric aerosols, Sci. Rep., 6, doi:10.1038/srep35038, 2016.

Kouvarakis, G., Tsigaridis, K., Kanakidou, M. and Mihalopoulos, N.: Temporal variations of surface regional background ozone over Crete Island in the southeast Mediterranean, J. Geophys. Res. Atmospheres, 105(D4), 4399–4407, doi:10.1029/1999JD900984, 2000.

Kouvarakis, G., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Kourtidis, K., Rappenglueck, B., Gerasopoulos, E. and Zerefos, C.: Spatial and temporal variability of tropospheric ozone (O3) in the boundary layer above the Aegean Sea (eastern Mediterranean), J. Geophys. Res. Atmospheres, 107(D18), 8137, doi:10.1029/2000JD000081, 2002.

Kretzschmar, J. G.: Fifty years air pollution research and policy in the EU, in Air Pollution XV, vol. 101, edited by C. A. Borrego and C. A. Brebbia, pp. 3–12, Wit Press, Southampton., 2007.

Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol : formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, Atmos. Environ., 42(16), 3593–3624, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.003, 2008.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NOx conditions : SOA formation from isoprene, Geophys. Res. Lett., 32(18), n/a–n/a, doi:10.1029/2005GL023637, 2005.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation, Environ. Sci. Technol., 40(6), 1869–1877, doi:10.1021/es0524301, 2006.

Krzyżanowski, M., Kuna-Dibbert, B. and Schneider, J.: Health Effects of Transport-related Air Pollution, WHO Regional Office Europe., 2005.

Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M. and Worsnop, D. R.: Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation, Science, 339(6122), 943–946, doi:10.1126/science.1227385, 2013.

Kuo, S.-C., Tsai, Y. I., Tsai, C.-H. and Hsieh, L.-Y.: Carboxylic acids in PM2.5 over Pinus morrisonicola forest and related photoreaction mechanisms identified via Raman spectroscopy, Atmos. Environ., 45(37), 6741–6750, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.007, 2011.

Kurylo, M. J. and Knable, G. L.: A kinetics investigation of the gas-phase reactions of atomic chlorine(2P) and hydroxyl(X2.PI.) with acetonitrile: atmospheric significance and evidence for decreased reactivity between strong electrophiles, J. Phys. Chem., 88(15), 3305–3308, doi:10.1021/j150659a033, 1984.

Kwok, E. S. C. and Atkinson, R.: Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas-phase organic compounds using a structure-reactivity relationship: an update, Atmos. Environ., 29(14), 1685–1695, doi:10.1016/1352-2310(95)00069-B, 1995.

Laden, F., Schwartz, J., Speizer, F. E. and Dockery, D. W.: Reduction in Fine Particulate Air Pollution and Mortality, Am. J. Respir. Crit. Care Med., 173(6), 667–672, doi:10.1164/rccm.200503-443OC, 2006.

Lane, T. E., Donahue, N. M. and Pandis, S. N.: Simulating secondary organic aerosol formation using the volatility basis-set approach in a chemical transport model, Atmos. Environ., 42(32), 7439–7451, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.06.026, 2008.

Laothawornkitkul, J., Taylor, J. E., Paul, N. D. and Hewitt, C. N.: Biogenic volatile organic compounds in the Earth system, New Phytol., 183(1), 27–51, doi:10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x, 2009.

Lee, A., Goldstein, A. H., Kroll, J. H., Ng, N. L., Varutbangkul, V., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes, J. Geophys. Res. Atmospheres, 111(D17), D17305, doi:10.1029/2006JD007050, 2006.

Lee, H., Honda, Y., Hashizume, M., Guo, Y. L., Wu, C.-F., Kan, H., Jung, K., Lim, Y.-H., Yi, S. and Kim, H.: Short-term exposure to fine and coarse particles and mortality: A multicity time-series study in East Asia, Environ. Pollut., 207, 43–51, 2015.

Legrand, M., Preunkert, S., Galy-Lacaux, C., Liousse, C. and Wagenbach, D.: Atmospheric year-round records of dicarboxylic acids and sulfate at three French sites located between 630 and 4360 m elevation, J. Geophys. Res. Atmospheres, 110(D13), D13302, doi:10.1029/2004JD005515, 2005.

Lelieveld, J.: Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean, Science, 298(5594), 794–799, doi:10.1126/science.1075457, 2002.

Lewandowski, M., Jaoui, M., Offenberg, J. H., Kleindienst, T. E., Edney, E. O., Sheesley, R. J. and Schauer, J. J.: Primary and Secondary Contributions to Ambient PM in the Midwestern United States, Environ. Sci. Technol., 42(9), 3303–3309, doi:10.1021/es0720412, 2008.

Lewis, E. R. and Schwartz, S. E.: Sea Salt Aerosol Production: Mechanisms, Methods, Measurements, and Models - A Critical Review, American Geophysical Union., 2004.

Liakakou, E., Vrekoussis, M., Bonsang, B., Donousis, C., Kanakidou, M. and Mihalopoulos, N.: Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and contribution to the oxidation capacity of the atmosphere, Atmos. Environ., 41(5), 1002–1010, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.09.034, 2007.

Liang, C., Pankow, J. F., Odum, J. R. and Seinfeld, J. H.: Gas/Particle Partitioning of Semivolatile Organic Compounds To Model Inorganic, Organic, and Ambient Smog Aerosols, Environ. Sci. Technol., 31(11), 3086–3092, doi:10.1021/es9702529, 1997.

Liang, C.-S., Duan, F.-K., He, K.-B. and Ma, Y.-L.: Review on recent progress in observations, source identifications and countermeasures of PM2.5, Environ. Int., 86, 150–170, doi:10.1016/j.envint.2015.10.016, 2016.

Lienhard, D. M., Huisman, A. J., Bones, D. L., Te, Y.-F., Luo, B. P., Krieger, U. K. and Reid, J. P.: Retrieving the translational diffusion coefficient of water from experiments on single levitated aerosol droplets, Phys. Chem. Chem. Phys., 16(31), 16677–16683, doi:10.1039/C4CP01939C, 2014.

Liggio, J., Li, S.-M. and McLaren, R.: Heterogeneous reactions of glyoxal on particulate matter : identification of acetals and sulfate esters, Environ. Sci. Technol., 39(6), 1532–1541, doi:10.1021/es048375y, 2005a.

Liggio, J., Li, S.-M. and McLaren, R.: Reactive uptake of glyoxal by particulate matter, J. Geophys. Res. Atmospheres, 110(D10), D10304, doi:10.1029/2004JD005113, 2005b.

Li, J., Cleveland, M., Ziemba, L. D., Griffin, R. J., Barsanti, K. C., Pankow, J. F. and Ying, Q.: Modeling regional secondary organic aerosol using the Master Chemical Mechanism, Atmos. Environ., 102, 52–61, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.11.054, 2015a.

Limbeck, A.: Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles, Geophys. Res. Lett., 30(19), doi:10.1029/2003GL017738, 2003.

Lim, H.-J., Carlton, A. G. and Turpin, B. J.: Isoprene forms secondary organic aerosol through cloud processing : model simulations, Environ. Sci. Technol., 39(12), 4441–4446, doi:10.1021/es048039h, 2005.

Lim, Y. B., Tan, Y., Perri, M. J., Seitzinger, S. P. and Turpin, B. J.: Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, Atmospheric Chem. Phys., 10(21), 10521–10539, doi:10.5194/acp-10-10521-2010, 2010.

Lin, L., Lee, M. L. and Eatough, D. J.: Review of Recent Advances in Detection of Organic Markers in Fine Particulate Matter and Their Use for Source Apportionment, J. Air Waste Manag. Assoc., 60(1), 3–25, doi:10.3155/1047-3289.60.1.3, 2010.

Litschke, T. and Kuttler, W.: On the reduction of urban particle concentration by vegetation – a review, Meteorol. Z., 17(3), 229–240, doi:10.1127/0941-2948/2008/0284, 2008.

Liu, C.-N., Lin, S.-F., Awasthi, A., Tsai, C.-J., Wu, Y.-C. and Chen, C.-F.: Sampling and conditioning artifacts of PM2.5 in filter-based samplers, Atmos. Environ., 85, 48–53, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.075, 2014.

Liu, F., Duan, F.-K., Li, H.-R., Ma, Y.-L., He, K.-B. and Zhang, Q.: Solid Phase Microextraction/Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Fine Aerosol in Beijing, Chin. J. Anal. Chem., 43(4), 540–546, doi:10.1016/S1872-2040(15)60818-0, 2015.

Liu, Y., Monod, A., Tritscher, T., Praplan, A. P., DeCarlo, P. F., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Dommen, J. and Baltensperger, U.: Aqueous phase processing of secondary organic aerosol from isoprene photooxidation, Atmos Chem Phys, 12(13), 5879–5895, doi:10.5194/acp-12-5879-2012, 2012a.

Liu, Y., Siekmann, F., Renard, P., El Zein, A., Salque, G., El Haddad, I., Temime-Roussel, B., Voisin, D., Thissen, R. and Monod, A.: Oligomer and SOA formation through aqueous phase photooxidation of methacrolein and methyl vinyl ketone, Atmos. Environ., 49, 123–129, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.012, 2012b.

Li, W., Zhou, S., Wang, X., Xu, Z., Yuan, C., Yu, Y., Zhang, Q. and Wang, W.: Integrated evaluation of aerosols from regional brown hazes over northern China in winter: Concentrations, sources, transformation, and mixing states, J. Geophys. Res. Atmospheres, 116(D9), D09301, doi:10.1029/2010JD015099, 2011.

Li, Y., Pöschl, U. and Shiraiwa, M.: Molecular corridors and parameterizations of volatility in the evolution of organic aerosols, Atmos Chem Phys Discuss, 15(19), 27877–27915, doi:10.5194/acpd-15-27877-2015, 2015b.

Li, Y. J., Lee, A. K. Y., Lau, A. P. S. and Chan, C. K.: Accretion reactions of octanal catalyzed by sulfuric acid: Product identification, reaction pathways, and atmospheric implications, Environ. Sci. Technol., 42(19), 7138–7145, doi:10.1021/es7031373, 2008.

Loeffler, K. W., Koehler, C. A., Paul, N. M. and De Haan, D. O.: Oligomer formation in evaporating aqueous glyoxal and methyl glyoxal solutions, Environ. Sci. Technol., 40(20), 6318–6323, doi:10.1021/es060810w, 2006.

Loomis, D., Grosse, Y., Lauby-Secretan, B., Ghissassi, F. E., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., Guha, N., Baan, R., Mattock, H. and Straif, K.: The carcinogenicity of outdoor air pollution, Lancet Oncol., 14(13), 1262–1263, doi:10.1016/S1470-2045(13)70487-X, 2013.

Loreto, F. and Schnitzler, J.-P.: Abiotic stresses and induced BVOCs, Trends Plant Sci., 15(3), 154–166, doi:10.1016/j.tplants.2009.12.006, 2010.

Loreto, F., Dicke, M., Schnitzler, J.-P. and Turlings, T. C. J.: Plant volatiles and the environment, Plant Cell Environ., 37(8), 1905–1908, doi:10.1111/pce.12369, 2014.

Maenhaut, W., Claeys, M., Janssens, I. and Kulmula, M.: Formation mechanisms, marker compounds and source apportionment for BIOgenic atmospheric aeroSOLs (BIOSOL): final report phase I, Res. Programme Sci. Sustain. Dev. [online] Available from: http://hdl.handle.net/1854/LU-514285 (Accessed 3 October 2016), 2008.

Mahowald, N.: Aerosol Indirect Effect on Biogeochemical Cycles and Climate, Science, 334(6057), 794–796, doi:10.1126/science.1207374, 2011.

Mahowald, N. M., Kloster, S., Engelstaedter, S., Moore, J. K., Mukhopadhyay, S., McConnell, J. R., Albani, S., Doney, S. C., Bhattacharya, A., Curran, M. a. J., Flanner, M. G., Hoffman, F. M., Lawrence, D. M., Lindsay, K., Mayewski, P. A., Neff, J., Rothenberg, D., Thomas, E., Thornton, P. E. and Zender, C. S.: Observed 20th century desert dust variability: impact on climate and biogeochemistry, Atmospheric Chem. Phys., 10(22), 10875–10893, doi:10.5194/acp-10-10875-2010, 2010.

Marc, M., Bielawska, M., Wardencki, W., Namiesnik, J. and Zabiegala, B.: The influence of meteorological conditions and anthropogenic activities on the seasonal fluctuations of BTEX in the urban air of the Hanseatic city of Gdansk, Poland, Environ. Sci. Pollut. Res., 22(15), 11940–11954, doi:10.1007/s11356-015-4484-9, 2015.

Martin, R. S., Westberg, H., Allwine, E., Ashman, L., Farmer, J. C. and Lamb, B.: Measurement of isoprene and its atmospheric oxidation products in a central Pennsylvania deciduous forest, J. Atmospheric Chem., 13(1), 1–32, doi:10.1007/BF00048098, 1991.

Matsunaga, S.: Variation on the atmospheric concentrations of biogenic carbonyl compounds and their removal processes in the northern forest at Moshiri, Hokkaido Island in Japan, J. Geophys. Res., 109(D4), doi:10.1029/2003JD004100, 2004.

Matsunaga, S., Mochida, M. and Kawamura, K.: Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere, Atmos. Environ., 37(15), 2045–2050, doi:10.1016/S1352-2310(03)00089-X, 2003.

Matsunaga, S., Mochida, M. and Kawamura, K.: High abundance of gaseous and particulate 4-oxopentanal in the forestal atmosphere, Chemosphere, 55(8), 1143–1147, doi:10.1016/j.chemosphere.2003.10.004, 2004.

Matsunaga, S. N.: Gas-aerosol partitioning of semi volatile carbonyls in polluted atmosphere in Hachioji, Tokyo, Geophys. Res. Lett., 32(11), doi:10.1029/2004GL021893, 2005.

Meade, L. E., Riva, M., Blomberg, M. Z., Brock, A. K., Qualters, E. M., Siejack, R. A., Ramakrishnan, K., Surratt, J. D. and Kautzman, K. E.: Seasonal variations of fine particulate organosulfates derived from biogenic and anthropogenic hydrocarbons in the mid-Atlantic United States, Atmos. Environ., doi:10.1016/j.atmosenv.2016.09.028, 2016.

Meinore, E., Sakalys, J. and Kvietkus, K.: Chemical Composition, Concentration and Source Apportionment of Atmospheric Submicron Aerosol Particles at Urban and Background Sites, Lith. J. Phys., 54(4), 244–255, 2014.

Michoud, V., Sciare, J., Sauvage, S., Dusanter, S., Léonardis, T., Gros, V., Kalogridis, C., Zannoni, N., Féron, A., Petit, J.-E., Crenn, V., Baisnée, D., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Marchand, N., DeWitt, H. L., Pey, J., Colomb, A., Gheusi, F., Szidat, S., Stavroulas, I., Borbon, A. and Locoge, N.: Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin: composition, sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment, Atmos Chem Phys Discuss, 2017, 1–63, doi:10.5194/acp-2016-955, 2017.

Millán, M. M., Salvador, R., Mantilla, E. and Kallos, G.: Photooxidant dynamics in the Mediterranean basin in summer: Results from European research projects, J. Geophys. Res. Atmospheres, 102(D7), 8811–8823, doi:10.1029/96JD03610, 1997.

Minguillón, M. C., Ripoll, A., Pérez, N., Prévôt, A. S. H., Canonaco, F., Querol, X. and Alastuey, A.: Chemical characterization of submicron regional background aerosols in the western Mediterranean

using an Aerosol Chemical Speciation Monitor, Atmospheric Chem. Phys., 15(11), 6379–6391, doi:10.5194/acp-15-6379-2015, 2015.

Mishra, N., Ayoko, G. A. and Morawska, L.: Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in the urban environment: Occurrence, toxicity and source apportionment, Environ. Pollut., 208, Part A, 110–117, doi:10.1016/j.envpol.2015.08.015, 2016.

Mochizuki, T., Miyazaki, Y., Ono, K., Wada, R., Takahashi, Y., Saigusa, N., Kawamura, K. and Tani, A.: Emissions of biogenic volatile organic compounds and subsequent formation of secondary organic aerosols in a Larix kaempferi forest, Atmospheric Chem. Phys., 15(20), 12029–12041, doi:10.5194/acp-15-12029-2015, 2015.

Moller, B., Rarey, J. and Ramjugernath, D.: Estimation of the vapour pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, J. Mol. Liq., 143(1), 52–63, doi:10.1016/j.molliq.2008.04.020, 2008.

Monks, P. S.: Gas-phase radical chemistry in the troposphere, Chem. Soc. Rev., 34(5), 376–395, doi:10.1039/B307982C, 2005.

Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M. L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R. S., Carslaw, K., Cooper, O. R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G. J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H. C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I. S. A., Jenkin, M. E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M. G., Lee, J. D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J. J., O'Dowd, C. D., Palmer, P. I., Parrish, D. D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A. S. H., Reeves, C. E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G. R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, C. and von Glasow, R.: Atmospheric composition change – global and regional air quality, Atmos. Environ., 43(33), 5268–5350, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.021, 2009.

Montzka, S. A., Trainer, M., Angevine, W. M. and Fehsenfeld, F. C.: Measurements of 3-methyl furan, methyl vinyl ketone, and methacrolein at a rural forested site in the southeastern United States, J. Geophys. Res. Atmospheres, 100(D6), 11393–11401, doi:10.1029/95JD01132, 1995.

Moolla, R., Curtis, C. J. and Knight, J.: Assessment of occupational exposure to BTEX compounds at a bus diesel-refueling bay: A case study in Johannesburg, South Africa, Sci. Total Environ., 537, 51–57, doi:10.1016/j.scitotenv.2015.07.122, 2015.

Moroni, B., Castellini, S., Crocchianti, S., Piazzalunga, A., Fermo, P., Scardazza, F. and Cappelletti, D.: Ground-based measurements of long-range transported aerosol at the rural regional background site of Monte Martano (Central Italy), Atmospheric Res., 155, 26–36, doi:10.1016/j.atmosres.2014.11.021, 2015.

Moustris, K. P., Proias, G. T., Larissi, I. K., Nastos, P. T., Koukouletsos, K. V. and Paliatsos, A. G.: Health impacts due to particulate air pollution in Volos City, Greece, J. Environ. Sci. Health Part - ToxicHazardous Subst. Environ. Eng., 51(1), 15–20, doi:10.1080/10934529.2015.1079099, 2016.

Müller, K., Haferkorn, S., Grabmer, W., Wisthaler, A., Hansel, A., Kreuzwieser, J., Cojocariu, C., Rennenberg, H. and Herrmann, H.: Biogenic carbonyl compounds within and above a coniferous forest in Germany, Atmos. Environ., 40, 81–91, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.10.070, 2006.

Müller, L., Reinnig, M.-C., Naumann, K. H., Saathoff, H., Mentel, T. F., Donahue, N. M. and Hoffmann, T.: Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging, Atmos Chem Phys, 12(3), 1483–1496, doi:10.5194/acp-12-1483-2012, 2012.

Murphy, S. M., Agrawal, H., Sorooshian, A., Padró, L. T., Gates, H., Hersey, S., Welch, W. A., Jung, H., Miller, J. W., Cocker, D. R., Nenes, A., Jonsson, H. H., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Comprehensive Simultaneous Shipboard and Airborne Characterization of Exhaust from a Modern Container Ship at Sea, Environ. Sci. Technol., 43(13), 4626–4640, doi:10.1021/es802413j, 2009.

Mutzel, A., Rodigast, M., Iinuma, Y., Böge, O. and Herrmann, H.: Monoterpene SOA – Contribution of first-generation oxidation products to formation and chemical composition, Atmos. Environ., doi:10.1016/j.atmosenv.2015.10.080, 2015.

Myers, N., Mittermeier, R. A., Mittermeier, C. G., da Fonseca, G. A. B. and Kent, J.: Biodiversity hotspots for conservation priorities, Nature, 403(6772), 853–858, doi:10.1038/35002501, 2000.

Myrdal, P. B. and Yalkowsky, S. H.: Estimating Pure Component Vapor Pressures of Complex Organic Molecules, Ind. Eng. Chem. Res., 36(6), 2494–2499, doi:10.1021/ie950242l, 1997.

Nadadur, S. S. and Hollingsworth, J. W.: Air Pollution and Health Effects, Springer., 2015.

Nannoolal, Y., Rarey, J., Ramjugernath, D. and Cordes, W.: Estimation of pure component properties: Part 1. Estimation of the normal boiling point of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, Fluid Phase Equilibria, 226, 45–63, doi:10.1016/j.fluid.2004.09.001, 2004.

Nannoolal, Y., Rarey, J. and Ramjugernath, D.: Estimation of pure component properties: Part 3. Estimation of the vapor pressure of non-electrolyte organic compounds via group contributions and group interactions, Fluid Phase Equilibria, 269(1–2), 117–133, doi:10.1016/j.fluid.2008.04.020, 2008.

Nemmar, A., Hoet, P. H. M., Vanquickenborne, B., Dinsdale, D., Thomeer, M., Hoylaerts, M. F., Vanbilloen, H., Mortelmans, L. and Nemery, B.: Passage of Inhaled Particles Into the Blood Circulation in Humans, Circulation, 105(4), 411–414, doi:10.1161/hc0402.104118, 2002.

Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, P. S., Bahreini, R., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Hildebrandt, L., Donahue, N. M., DeCarlo, P. F., Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Dinar, E., Rudich, Y. and Worsnop, D. R.: Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, Atmos Chem Phys, 10(10), 4625–4641, doi:10.5194/acp-10-4625-2010, 2010.

Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Chhabra, P. S., Seinfeld, J. H. and Worsnop, D. R.: Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, Atmospheric Chem. Phys., 11(13), 6465–6474, doi:10.5194/acp-11-6465-2011, 2011.

Nguyen, T. B., Laskin, J., Laskin, A. and Nizkorodov, S. A.: Nitrogen-Containing Organic Compounds and Oligomers in Secondary Organic Aerosol Formed by Photooxidation of Isoprene, Environ. Sci. Technol., 45(16), 6908–6918, doi:10.1021/es201611n, 2011.

Nguyen, T. B., Nizkorodov, S. A., Laskin, A. and Laskin, J.: An approach toward quantification of organic compounds in complex environmental samples using high-resolution electrospray ionization mass spectrometry, Anal. Methods, 5(1), 72, doi:10.1039/c2ay25682g, 2013.

Nicolas, J. B.: Caractérisation physico-chimique de l'aérosol troposphérique en Méditerranée : sources et devenir, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines (UVSQ). [online] Available from: http://www.uvsq.fr/caracterisation-physico-chimique-de-l-aerosol-tropospherique-en-mediterranee-sources-et-devenir-par-jose-nicolas-303880.kjsp (Accessed 2 February 2016), 2013.

Nøjgaard, J. K., Nguyen, Q. T., Glasius, M. and Sørensen, L. L.: Nucleation and Aitken mode atmospheric particles in relation to O3 and NOX at semirural background in Denmark, Atmos. Environ., 49, 275–283, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.11.040, 2012.

Nölscher, A. C., Bourtsoukidis, E., Bonn, B., Kesselmeier, J., Lelieveld, J. and Williams, J.: Seasonal measurements of total OH reactivity emission rates from Norway spruce in 2011, Biogeosciences, 10(6), 4241–4257, doi:10.5194/bg-10-4241-2013, 2013.

Nozière, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., D'Anna, B., Decesari, S., Finessi, E., Glasius, M., Grgić, I., Hamilton, J. F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C. J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J. D., Szidat, S., Szmigielski, R. and Wisthaler, A.: The molecular identification of organic compounds in the atmosphere : state of the art and challenges, Chem. Rev., 150203102816008, doi:10.1021/cr5003485, 2015.

Oberdörster, G.: Toxicology of ultrafine particles: in vivo studies, Philos. Trans. R. Soc. Lond. Math. Phys. Eng. Sci., 358(1775), 2719–2740, doi:10.1098/rsta.2000.0680, 2000.

Oberdörster, G., Sharp, Z., Atudorei, V., Elder, A., Gelein, R., Kreyling, W. and Cox, C.: Translocation of Inhaled Ultrafine Particles to the Brain, Inhal. Toxicol., 16(6-7), 437–445, doi:10.1080/08958370490439597, 2004.

Oderbolz, D. C., Aksoyoglu, S., Keller, J., Barmpadimos, I., Steinbrecher, R., Skjøth, C. A., Plaß-Dülmer, C. and Prévôt, A. S. H.: A comprehensive emission inventory of biogenic volatile organic compounds in Europe: improved seasonality and land-cover, Atmos Chem Phys, 13(4), 1689–1712, doi:10.5194/acp-13-1689-2013, 2013.

Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, Environ. Sci. Technol., 30(8), 2580–2585, 1996.

Offenberg, J. H.: Contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol during 2006 in Research Triangle Park, NC, Aerosol Air Qual. Res., doi:10.4209/aaqr.2010.11.0102, 2011.

OMS: 7 millions de décès prématurés sont liés à la pollution de l'air chaque année, Commun. 25 Mars, 2014a.

OMS: Qualité de l'air ambiant (extérieur) et santé, Aide-Mém. N°313, 2014b.

Ormeño, E., Gentner, D. R., Fares, S., Karlik, J., Park, J. H. and Goldstein, A. H.: Sesquiterpenoid Emissions from Agricultural Crops: Correlations to Monoterpenoid Emissions and Leaf Terpene Content, Environ. Sci. Technol., 44(10), 3758–3764, doi:10.1021/es903674m, 2010.

Orsini, D. A., Ma, Y., Sullivan, A., Sierau, B., Baumann, K. and Weber, R. J.: Refinements to the particle-into-liquid sampler (PILS) for ground and airborne measurements of water soluble aerosol composition, Atmos. Environ., 37(9–10), 1243–1259, doi:10.1016/S1352-2310(02)01015-4, 2003.

Ortiz, R., Enya, K., Sekiguchi, K. and Sakamoto, K.: Experimental testing of an annular denuder and filter system to measure gas–particle partitioning of semivolatile bifunctional carbonyls in the atmosphere, Atmos. Environ., 43(2), 382–388, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.074, 2009.

Ortiz, R., Enya, K. and Sakamoto, K.: Experimental Determination of the Partition Coefficient for Bifunctional Carbonyls in the Atmosphere and in Smog Chamber, in Air Pollution Modeling and Its Application Xx, edited by D. G. Steyn and S. T. Rao, pp. 265–269, Springer, Dordrecht., 2010.

Orzechowska, G. E. and Paulson, S. E.: Photochemical sources of organic acids. 1. Reaction of ozone with isoprene, propene, and 2-butenes under dry and humid conditions using SPME, J. Phys. Chem. A, 109(24), 5358–5365, doi:10.1021/jp050166s, 2005.

Ostro, B. and Chestnut, L.: Assessing the Health Benefits of Reducing Particulate Matter Air Pollution in the United States, Environ. Res., 76(2), 94–106, doi:10.1006/enrs.1997.3799, 1998.

Owen, S. M., Boissard, C. and Hewitt, C. N.: Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species : VOC speciation and extrapolation to habitat scale, Atmos. Environ., 35(32), 5393–5409, doi:10.1016/S1352-2310(01)00302-8, 2001.

Pandis, S. N., Paulson, S. E., Seinfeld, J. H. and Flagan, R. C.: Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β-pinene, Atmospheric Environ. Part Gen. Top., 25(5), 997–1008, doi:10.1016/0960-1686(91)90141-S, 1991.

Pankow, J. F.: An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere, Atmos. Environ., 28(2), 185–188, 1994a.

Pankow, J. F.: An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol, Atmos. Environ., 28(2), 189–193, doi:10.1016/1352-2310(94)90094-9, 1994b.

Pant, P. and Harrison, R. M.: Critical review of receptor modelling for particulate matter: A case study of India, Atmos. Environ., 49, 1–12, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.11.060, 2012.

Paris, R., Desboeufs, K. V. and Journet, E.: Variability of dust iron solubility in atmospheric waters: Investigation of the role of oxalate organic complexation, Atmos. Environ., 45(36), 6510–6517, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.068, 2011.

Parshintsev, J. and Hyötyläinen, T.: Methods for characterization of organic compounds in atmospheric aerosol particles, Anal. Bioanal. Chem., 407(20), 5877–5897, doi:10.1007/s00216-014-8394-3, 2015.

Parshintsev, J., Rasanen, R., Hartonen, K., Kulmala, M. and Riekkola, M.-L.: Analysis of organic compounds in ambient aerosols collected with the particle-into-liquid sampler, Boreal Environ. Res., 14(4), 630–640, 2009.

Pascal, M., Corso, M., Chanel, O., Declercq, C., Badaloni, C., Cesaroni, G., Henschel, S., Meister, K., Haluza, D., Martin-Olmedo, P. and Medina, S.: Assessing the public health impacts of urban air pollution in 25 European cities: Results of the Aphekom project, Sci. Total Environ., 449, 390–400, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.01.077, 2013.

Pashynska, V., Vermeylen, R., Vas, G., Maenhaut, W. and Claeys, M.: Development of a gas chromatographic/ion trap mass spectrometric method for the determination of levoglucosan and saccharidic compounds in atmospheric aerosols. Application to urban aerosols, J. Mass Spectrom., 37(12), 1249–1257, doi:10.1002/jms.391, 2002.

Pateraki, S., Asimakopoulos, D. N., Bougiatioti, A., Maggos, T., Vasilakos, C. and Mihalopoulos, N.: Assessment of PM2.5 and PM1 chemical profile in a multiple-impacted Mediterranean urban area: Origin, sources and meteorological dependence, Sci. Total Environ., 479–480, 210–220, doi:10.1016/j.scitotenv.2014.02.008, 2014.

Paulsen, D., Dommen, J., Kalberer, M., Prévôt, A. S. H., Richter, R., Sax, M., Steinbacher, M., Weingartner, E. and Baltensperger, U.: Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1,3,5-Trimethylbenzene−NOx−H2O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics, Environ. Sci. Technol., 39(8), 2668–2678, doi:10.1021/es0489137, 2005.

Paulson, S. E., Pandis, S. N., Baltensperger, U., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Palen, E. J., Allen, D. T., Schaffner, C., Giger, W. and Portmann, A.: Characterization of photochemical aerosols from biogenic hydrocarbons, J. Aerosol Sci., 21, S245–S248, doi:10.1016/0021-8502(90)90230-U, 1990.

Peeters, J., Vertommen, J., Langhans, I., Boullart, W., Hoeymissen, J. V. and Pultau, V.: Kinetic Studies of Reactions of Alkylperoxy and Haloalkylperoxy Radicals with NO. A Structure-Activity Relationship for Reactions of OH with Alkenes and Polyalkenes, in Chemical Processes in Atmospheric Oxidation,

edited by D. G. L. Bras, pp. 179–185, Springer Berlin Heidelberg. [online] Available from: http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-59216-4_17 (Accessed 29 August 2016), 1997.

Peñuelas, J. and Staudt, M.: BVOCs and global change, Trends Plant Sci., 15(3), 133–144, doi:10.1016/j.tplants.2009.12.005, 2010.

Peñuelas, J., Guenther, A., Rapparini, F., Llusia, J., Filella, I., Seco, R., Estiarte, M., Mejia-Chang, M., Ogaya, R., Ibañez, J., Sardans, J., Castaño, L. M., Turnipseed, A., Duhl, T., Harley, P., Vila, J., Estavillo, J. M., Menéndez, S., Facini, O., Baraldi, R., Geron, C., Mak, J., Patton, E. G., Jiang, X. and Greenberg, J.: Intensive measurements of gas, water, and energy exchange between vegetation and troposphere during the MONTES campaign in a vegetation gradient from short semi-desertic shrublands to tall wet temperate forests in the NW Mediterranean Basin, Atmos. Environ., 75, 348–364, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.032, 2013.

Perakyla, O., Vogt, M., Tikkanen, O.-P., Laurila, T., Kajos, M. K., Rantala, P. A., Patokoski, J., Aalto, J., Yli-Juuti, T., Ehn, M., Sipila, M., Paasonen, P., Rissanen, M., Nieminen, T., Taipale, R., Keronen, P., Lappalainen, H. K., Ruuskanen, T. M., Rinne, J., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Back, J. and Petaja, T.: Monoterpenes' oxidation capacity and rate over a boreal forest: temporal variation and connection to growth of newly formed particles, Boreal Environ. Res., 19, 293–310, 2014.

Perri, M. J., Lim, Y. B., Seitzinger, S. P. and Turpin, B. J.: Organosulfates from glycolaldehyde in aqueous aerosols and clouds: Laboratory studies, Atmos. Environ., 44(21–22), 2658–2664, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.03.031, 2010.

Perrino, C., Catrambone, M., Farao, C., Salzano, R., Esposito, G., Giusto, M., Montagnoli, M., Marini, A., Brinoni, M., Simonetti, G. and Canepari, S.: Improved Time-Resolved Measurements of Inorganic Ions in Particulate Matter by PILS-IC Integrated with a Sample Pre-Concentration System, Aerosol Sci. Technol., 49(7), 521–530, doi:10.1080/02786826.2015.1047821, 2015.

Perrone, M. R., Becagli, S., Garcia Orza, J. A., Vecchi, R., Dinoi, A., Udisti, R. and Cabello, M.: The impact of long-range-transport on PM1 and PM2.5 at a Central Mediterranean site, Atmos. Environ., 71, 176–186, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.02.006, 2013.

Petit, J. E.: Compréhension des sources et des processus de formation de la pollution particulaire en région Ile-de-France, [online] Available from: http://www.theses.fr/2014VERS0034 (Accessed 24 August 2016), 2014.

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Močnik, G., Dupont, J.-C., Haeffelin, M. and Leoz-Garziandia, E.: Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, Atmospheric Chem. Phys., 15(6), 2985–3005, doi:10.5194/acp-15-2985-2015, 2015.

Pey, J., Querol, X. and Alastuey, A.: Variations of levels and composition of PM10 and PM2.5 at an insular site in the Western Mediterranean, Atmospheric Res., 94(2), 285–299, doi:10.1016/j.atmosres.2009.06.006, 2009.

Pey, J., Alastuey, A. and Querol, X.: PM10 and PM2.5 sources at an insular location in the western Mediterranean by using source apportionment techniques, Sci. Total Environ., 456–457, 267–277, doi:10.1016/j.scitotenv.2013.03.084, 2013.

Pfeifer, S., Müller, T., Weinhold, K., Zikova, N., Martins dos Santos, S., Marinoni, A., Bischof, O. F., Kykal, C., Ries, L., Meinhardt, F., Aalto, P., Mihalopoulos, N. and Wiedensohler, A.: Intercomparison of 15 aerodynamic particle size spectrometers (APS 3321): uncertainties in particle sizing and number size distribution, Atmos Meas Tech, 9(4), 1545–1551, doi:10.5194/amt-9-1545-2016, 2016.

Pietrogrande, M. C., Bacco, D. and Mercuriali, M.: GC–MS analysis of low-molecular-weight dicarboxylic acids in atmospheric aerosol: comparison between silylation and esterification derivatization procedures, Anal. Bioanal. Chem., 396(2), 877–885, doi:10.1007/s00216-009-3212-z, 2009.

Pietrogrande, M. C., Bacco, D. and Rossi, M.: Chemical characterization of polar organic markers in aerosols in a local area around Bologna, Italy, Atmos. Environ., 75, 279–286, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.04.023, 2013.

Pietrogrande, M. C., Bacco, D., Visentin, M., Ferrari, S. and Poluzzi, V.: Polar organic marker compounds in atmospheric aerosol in the Po Valley during the Supersito campaigns — Part 1: Low molecular weight carboxylic acids in cold seasons, Atmos. Environ., 86, 164–175, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.12.022, 2014.

Pikridas, M., Bougiatioti, A., Hildebrandt, L., Engelhart, G. J., Kostenidou, E., Mohr, C., Prevot, A. S. H., Kouvarakis, G., Zarmpas, P., Burkhart, J. F., Lee, B.-H., Psichoudaki, M., Mihalopoulos, N., Pilinis, C., Stohl, A., Baltensperger, U., Kulmala, M. and Pandis, S. N.: The Finokalia Aerosol Measurement Experiment-2008 (FAME-08): an overview, Atmospheric Chem. Phys., 10(14), 6793–6806, doi:10.5194/acp-10-6793-2010, 2010.

Pikridas, M., Tasoglou, A., Florou, K. and Pandis, S. N.: Characterization of the origin of fine particulate matter in a medium size urban area in the Mediterranean, Atmos. Environ., 80, 264–274, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.07.070, 2013.

Pinho, P., Pio, C. and Jenkin, M.: Evaluation of isoprene degradation in the detailed tropospheric chemical mechanism, MCM v3, using environmental chamber data, Atmos. Environ., 39(7), 1303–1322, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.11.014, 2005.

Pio, C. A., Alves, C. A. and Duarte, A. C.: Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area, Atmos. Environ., 35(8), 1365–1375, doi:10.1016/S1352-2310(00)00391-5, 2001.

Pope, C. A.: Cardiovascular mortality and long-term exposure to particulate air pollution : epidemiological evidence of general pathophysiological pathways of disease, Circulation, 109(1), 71–77, doi:10.1161/01.CIR.0000108927.80044.7F, 2003.

Pope, C. A. and Dockery, D. W.: Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, J. Air Waste Manag. Assoc., 56(6), 709–742, doi:10.1080/10473289.2006.10464485, 2006.

Pöschl, U.: Atmospheric Aerosols : composition, transformation, climate and health effects, Angew. Chem. Int. Ed., 44(46), 7520–7540, doi:10.1002/anie.200501122, 2005.

Poupkou, A., Melas, D., Ziomas, I., Symeonidis, P., Lisaridis, I., Gerasopoulos, E. and Zerefos, C.: Simulated Summertime Regional Ground-Level Ozone Concentrations over Greece, Water. Air. Soil Pollut., 196(1-4), 169–181, doi:10.1007/s11270-008-9766-0, 2008.

Pradeep Kumar, P., Broekhuizen, K. and Abbatt, J. P. D.: Organic acids as cloud condensation nuclei: Laboratory studies of highly soluble and insoluble species, Atmos Chem Phys, 3(3), 509–520, doi:10.5194/acp-3-509-2003, 2003.

Prenni, A. J., Petters, M. D., Kreidenweis, S. M., DeMott, P. J. and Ziemann, P. J.: Cloud droplet activation of secondary organic aerosol, J. Geophys. Res. Atmospheres, 112(D10), D10223, doi:10.1029/2006JD007963, 2007.

Price, H. C., Murray, B. J., Mattsson, J., O'Sullivan, D., Wilson, T. W., Baustian, K. J. and Benning, L. G.: Quantifying water diffusion in high-viscosity and glassy aqueous solutions using a Raman isotope tracer method, Atmos Chem Phys, 14(8), 3817–3830, doi:10.5194/acp-14-3817-2014, 2014.

Pun, B. K., Griffin, R. J., Seigneur, C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents, J. Geophys. Res., 107(D17), doi:10.1029/2001JD000542, 2002.

Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brink, H. ten, Tørseth, K. and Wiedensohler, A.: A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, Atmos. Environ., 38(16), 2579–2595, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.041, 2004.

Quay, J. L., Reed, W., Samet, J. and Devlin, R. B.: Air pollution particles induce IL-6 gene expression in human airway epithelial cells via NF-kappa B activation, Am. J. Respir. Cell Mol. Biol., 19(1), 98–106, 1998.

Querol, X., Pey, J., Pandolfi, M., Alastuey, A., Cusack, M., Pérez, N., Moreno, T., Viana, M., Mihalopoulos, N., Kallos, G. and Kleanthous, S.: African dust contributions to mean ambient PM10 mass-levels across the Mediterranean Basin, Atmos. Environ., 43(28), 4266–4277, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.06.013, 2009a.

Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N. and Koçak, M.: Variability in regional background aerosols within the Mediterranean, Atmos Chem Phys, 9(14), 4575–4591, doi:10.5194/acp-9-4575-2009, 2009b.

Rad, H. D., Babaei, A. A., Goudarzi, G., Angali, K. A., Ramezani, Z. and Mohammadi, M. M.: Levels and sources of BTEX in ambient air of Ahvaz metropolitan city, Air Qual. Atmosphere Health, 7(4), 515–524, doi:10.1007/s11869-014-0254-y, 2014.

Raes, F., Dingenen, R. V., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J. H. and Adams, P.: Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, Atmos. Environ., 34(25), 4215–4240, doi:10.1016/S1352-2310(00)00239-9, 2000.

Ras, M. R., Borrull, F. and Marcé, R. M.: Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, TrAC Trends Anal. Chem., 28(3), 347–361, doi:10.1016/j.trac.2008.10.009, 2009.

Raventos-Duran, T., Camredon, M., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C. and Aumont, B.: Structure-activity relationships to estimate the effective Henry's law constants of organics of atmospheric interest, Atmos Chem Phys, 10(16), 7643–7654, doi:10.5194/acp-10-7643-2010, 2010.

Raymond, T. M. and Pandis, S. N.: Cloud activation of single-component organic aerosol particles, J. Geophys. Res. Atmospheres, 107(D24), 4787, doi:10.1029/2002JD002159, 2002.

Rea, G., Turquety, S., Menut, L., Briant, R., Mailler, S. and Siour, G.: Source contributions to 2012 summertime aerosols in the Euro-Mediterranean region, Atmospheric Chem. Phys., 15(14), 8013–8036, doi:10.5194/acp-15-8013-2015, 2015.

Reissell, A., Harry, C., Aschmann, S. M., Atkinson, R. and Arey, J.: Formation of acetone from the OH radical- and O3-initiated reactions of a series of monoterpenes, J. Geophys. Res. Atmospheres, 104(D11), 13869–13879, doi:10.1029/1999JD900198, 1999.

Rémy, S., Benedetti, A., Bozzo, A., Haiden, T., Jones, L., Razinger, M., Flemming, J., Engelen, R. J., Peuch, V. H. and Thepaut, J. N.: Feedbacks of dust and boundary layer meteorology during a dust storm in the eastern Mediterranean, Atmospheric Chem. Phys., 15(22), 12909–12933, doi:10.5194/acp-15-12909-2015, 2015.

Renard, P., Siekmann, F., Salque, G., Demelas, C., Coulomb, B., Vassalo, L., Ravier, S., Temime-Roussel, B., Voisin, D. and Monod, A.: Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation - Part 1: Aging processes of oligomers, Atmospheric Chem. Phys., 15(1), 21–35, doi:10.5194/acp-15-21-2015, 2015.

Renbaum-Wolff, L., Grayson, J. W., Bateman, A. P., Kuwata, M., Sellier, M., Murray, B. J., Shilling, J. E., Martin, S. T. and Bertram, A. K.: Viscosity of α-pinene secondary organic material and implications for particle growth and reactivity, Proc. Natl. Acad. Sci., 110(20), 8014–8019, doi:10.1073/pnas.1219548110, 2013.

Riccobono, F., Schobesberger, S., Scott, C. E., Dommen, J., Ortega, I. K., Rondo, L., Almeida, J., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Downard, A., Dunne, E. M., Duplissy, J., Ehrhart, S., Flagan, R. C., Franchin, A., Hansel, A., Junninen, H., Kajos, M., Keskinen, H., Kupc, A., Kurten, A., Kvashin, A. N., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Mathot, S., Nieminen, T., Onnela, A., Petaja, T., Praplan, A. P., Santos, F. D., Schallhart, S., Seinfeld, J. H., Sipila, M., Spracklen, D. V., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tome, A., Tsagkogeorgas, G., Vaattovaara, P., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Weingartner, E., Wex, H., Wimmer, D., Carslaw, K. S., Curtius, J., Donahue, N. M., Kirkby, J., Kulmala, M., Worsnop, D. R. and Baltensperger, U.: Oxidation products of biogenic emissions contribute to nucleation of atmospheric particles, Science, 344(6185), 717–721, doi:10.1126/science.1243527, 2014.

Ridker, P. M., Rifai, N., Stampfer, M. J. and Hennekens, C. H.: Plasma Concentration of Interleukin-6 and the Risk of Future Myocardial Infarction Among Apparently Healthy Men, Circulation, 101(15), 1767–1772, doi:10.1161/01.CIR.101.15.1767, 2000.

Ripoll, A., Minguillón, M. C., Pey, J., Pérez, N., Querol, X. and Alastuey, A.: Joint analysis of continental and regional background environments in the western Mediterranean: PM1 and PM10 concentrations and composition, Atmospheric Chem. Phys., 15(2), 1129–1145, doi:10.5194/acp-15-1129-2015, 2015.

Robinson, A. L., Donahue, N. M. and Rogge, W. F.: Photochemical oxidation and changes in molecular composition of organic aerosol in the regional context, J. Geophys. Res. Atmospheres, 111(D3), D03302, doi:10.1029/2005JD006265, 2006.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R. and Pandis, S. N.: Rethinking organic aerosols : semivolatile emissions and photochemical aging, Science, 315(5816), 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061, 2007.

Robinson, N. H., Hamilton, J. F., Allan, J. D., Langford, B., Oram, D. E., Chen, Q., Docherty, K., Farmer, D. K., Jimenez, J. L., Ward, M. W., Hewitt, C. N., Barley, M. H., Jenkin, M. E., Rickard, A. R., Martin, S. T., McFiggans, G. and Coe, H.: Evidence for a significant proportion of secondary organic aerosol from isoprene above a maritime tropical forest, Atmospheric Chem. Phys., 11(3), 1039–1050, doi:10.5194/acp-11-1039-2011, 2011.

Rogge, W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation, Atmospheric Environ. Part Gen. Top., 27(8), 1309–1330, doi:10.1016/0960-1686(93)90257-Y, 1993a.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 3. Road dust, tire debris, and organometallic brake lining dust: roads as sources and sinks, Environ. Sci. Technol., 27(9), 1892–1904, doi:10.1021/es00046a019, 1993b.

Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Sources of fine organic aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants, Environ. Sci. Technol., 27(13), 2700–2711, doi:10.1021/es00049a008, 1993c.

Rossignol, S.: Développement d'une méthode de prélèvement simultané et d'analyse chimique des phases gazeuse et particulaire atmosphériques pour une approche multiphasique de l'aérosol organique secondaire, Paris 7. [online] Available from: http://www.theses.fr/2012PA077208 (Accessed 14 February 2016), 2012.

Rossignol, S., Chiappini, L., Perraudin, E., Rio, C., Fable, S., Valorso, R. and Doussin, J. F.: Development of a parallel sampling and analysis method for the elucidation of gas/particle partitioning of oxygenated semi-volatile organics: a limonene ozonolysis study, Atmospheric Meas. Tech., 5(6), 1459–1489, doi:10.5194/amt-5-1459-2012, 2012.

Rossignol, S., Couvidat, F., Rio, C., Fable, S., Grignion, G., Savelli, Pailly, O., Leoz-Garziandia, E., Doussin, J.-F. and Chiappini, L.: Organic aerosol molecular composition and gas–particle partitioning coefficients at a Mediterranean site (Corsica), J. Environ. Sci., 40, 92–104, doi:10.1016/j.jes.2015.11.017, 2016.

Rückerl, R., Schneider, A., Breitner, S., Cyrys, J. and Peters, A.: Health effects of particulate air pollution: A review of epidemiological evidence, Inhal. Toxicol., 23(10), 555–592, doi:10.3109/08958378.2011.593587, 2011.

Ruidavets, J. B. and Ferrieres, J.: Atmospheric pollution: a cardiovascular risk factor, Sang Thromb. Vaiss., 19(9), 487–491, 2007.

Salameh, D., Detournay, A., Pey, J., Pérez, N., Liguori, F., Saraga, D., Bove, M. C., Brotto, P., Cassola, F., Massabò, D., Latella, A., Pillon, S., Formenton, G., Patti, S., Armengaud, A., Piga, D., Jaffrezo, J. L., Bartzis, J., Tolis, E., Prati, P., Querol, X., Wortham, H. and Marchand, N.: PM2.5 chemical composition in five European Mediterranean cities: A 1-year study, Atmospheric Res., 155, 102–117, doi:10.1016/j.atmosres.2014.12.001, 2015.

Saleh, R., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Timescales for gas-particle partitioning equilibration of secondary organic aerosol formed from alpha-pinene ozonolysis, Environ. Sci. Technol., 47(11), 5588–5594, doi:10.1021/es400078d, 2013.

Samet, J. M., Dominici, F., Curriero, F. C., Coursac, I. and Zeger, S. L.: Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987–1994, N. Engl. J. Med., 343(24), 1742–1749, doi:10.1056/NEJM200012143432401, 2000.

Satsumabayashi, H., Kurita, H., Yokouchi, Y. and Ueda, H.: Mono- and di-carboxylic acids under long-range transport of air pollution in central Japan, Tellus B, 41(3), doi:10.3402/tellusb.v41i3.15073, 1989.

Schoene, K., Bruckert, H.-J., Steinhanses, J. and König, A.: Two stage derivatization with N-(tert.-butyldimethylsilyl)-N-methyl-trifluoroacetamide (MTBSTFA) and N-methyl-bis-(trifluoroacetamide)(MBTFA) for the gas-chromatographic analysis of OH-, SH-and NH-compounds, Fresenius J. Anal. Chem., 348(5-6), 364–370, 1994.

Schummer, C., Delhomme, O., Appenzeller, B., Wennig, R. and Millet, M.: Comparison of MTBSTFA and BSTFA in derivatization reactions of polar compounds prior to GC/MS analysis, Talanta, 77(4), 1473–1482, doi:10.1016/j.talanta.2008.09.043, 2009.

Schwartz, J., Dockery, D. W. and Neas, L. M.: Is Daily Mortality Associated Specifically with Fine Particles?, J. Air Waste Manag. Assoc., 46(10), 927–939, doi:10.1080/10473289.1996.10467528, 1996.

Schwarz, J. P., Gao, R. S., Spackman, J. R., Watts, L. A., Thomson, D. S., Fahey, D. W., Ryerson, T. B., Peischl, J., Holloway, J. S., Trainer, M., Frost, G. J., Baynard, T., Lack, D. A., de Gouw, J. A., Warneke, C. and Del Negro, L. A.: Measurement of the mixing state, mass, and optical size of individual black carbon particles in urban and biomass burning emissions, Geophys. Res. Lett., 35(13), L13810, doi:10.1029/2008GL033968, 2008.

Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B. and Gros, V.: Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime, J. Geophys. Res. Atmospheres, 116(D22), D22203, doi:10.1029/2011JD015756, 2011.

Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusià, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M. and Hansel, A.: Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions, Atmos Chem Phys, 11(24), 13161–13179, doi:10.5194/acp-11-13161-2011, 2011.

Seco, R., Penuelas, J., Filella, I., Llusia, J., Schallhart, S., Metzger, A., Mueller, M. and Hansel, A.: Volatile organic compounds in the western Mediterranean basin: urban and rural winter measurements during the DAURE campaign, Atmospheric Chem. Phys., 13(8), 4291–4306, doi:10.5194/acp-13-4291-2013, 2013.

Seinfeld, J. H.: Air pollution: A half century of progress, Aiche J., 50(6), 1096–1108, doi:10.1002/aic.10102, 2004.

Seinfeld, J. H. and Pankow, J. F.: Organic atmospheric particulate material, Annu. Rev. Phys. Chem., 54(1), 121–140, doi:10.1146/annurev.physchem.54.011002.103756, 2003.

Sheehan, P. E. and Bowman, F. M.: Estimated Effects of Temperature on Secondary Organic Aerosol Concentrations, Environ. Sci. Technol., 35(11), 2129–2135, doi:10.1021/es001547g, 2001.

Shen, X., Zhao, Y., Chen, Z. and Huang, D.: Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere, Atmos. Environ., 68, 297–314, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.027, 2013.

Shen, Y. and Hee, S. S.: Optimization of a solid sorbent dynamic personal air sampling method for aldehydes., Appl. Occup. Environ. Hyg., 15(2), 228–34, 2000.

Shiraiwa, M., Pfrang, C. and Pöschl, U.: Kinetic multi-layer model of aerosol surface and bulk chemistry (KM-SUB): the influence of interfacial transport and bulk diffusion on the oxidation of oleic acid by ozone, Atmos Chem Phys, 10(8), 3673–3691, doi:10.5194/acp-10-3673-2010, 2010.

Shiraiwa, M., Ammann, M., Koop, T. and Pöschl, U.: Gas uptake and chemical aging of semisolid organic aerosol particles, Proc. Natl. Acad. Sci., 108(27), 11003–11008, 2011.

Shiraiwa, M., Pfrang, C., Koop, T. and Pöschl, U.: Kinetic multi-layer model of gas-particle interactions in aerosols and clouds (KM-GAP): linking condensation, evaporation and chemical reactions of organics, oxidants and water, Atmos Chem Phys, 12(5), 2777–2794, doi:10.5194/acp-12-2777-2012, 2012.

Shiraiwa, M., Zuend, A., Bertram, A. K. and Seinfeld, J. H.: Gas–particle partitioning of atmospheric aerosols: interplay of physical state, non-ideal mixing and morphology, Phys. Chem. Chem. Phys., 15(27), 11441–11453, doi:10.1039/C3CP51595H, 2013.

Shiraiwa, M., Berkemeier, T., Schilling-Fahnestock, K. A., Seinfeld, J. H. and Pöschl, U.: Molecular corridors and kinetic regimes in the multiphase chemical evolution of secondary organic aerosol, Atmospheric Chem. Phys., 14(16), 8323–8341, doi:10.5194/acp-14-8323-2014, 2014.

Shrivastava, M., Fast, J., Easter, R., Gustafson Jr., W. I., Zaveri, R. A., Jimenez, J. L., Saide, P. and Hodzic, A.: Modeling organic aerosols in a megacity: comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach, Atmos Chem Phys, 11(13), 6639–6662, doi:10.5194/acp-11-6639-2011, 2011.

Shrivastava, M. K., Lipsky, E. M., Stanier, C. O. and Robinson, A. L.: Modeling Semivolatile Organic Aerosol Mass Emissions from Combustion Systems, Environ. Sci. Technol., 40(8), 2671–2677, doi:10.1021/es0522231, 2006.

Shrivastava, M. K., Subramanian, R., Rogge, W. F. and Robinson, A. L.: Sources of organic aerosol : positive matrix factorization of molecular marker data and comparison of results from different source apportionment models, Atmos. Environ., 41(40), 9353–9369, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.016, 2007.

Silbajoris, R., Osornio-Vargas, A. R., Simmons, S. O., Reed, W., Bromberg, P. A., Dailey, L. A. and Samet, J. M.: Ambient Particulate Matter Induces Interleukin-8 Expression through an Alternative NF-kappa B (Nuclear Factor-Kappa B) Mechanism in Human Airway Epithelial Cells, Environ. Health Perspect., 119(10), 1379–1383, doi:10.1289/ehp.1103594, 2011.

Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F. and Cass, G. R.: Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles, Atmos. Environ., 33(2), 173–182, doi:10.1016/S1352-2310(98)00145-9, 1999.

Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreiro, A., Guenther, A., Hewitt, C. N., Janson, R., Khalil, M. A. K., Owen, S., Pierce, T. E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrasón, L. and Öquist, M. G.: Inventorying emissions from nature in Europe, J. Geophys. Res. Atmospheres, 104(D7), 8113–8152, doi:10.1029/98JD02747, 1999.

Singh, H. B., O'Hara, D., Herlth, D., Sachse, W., Blake, D. R., Bradshaw, J. D., Kanakidou, M. and Crutzen, P. J.: Acetone in the atmosphere: Distribution, sources, and sinks, J. Geophys. Res. Atmospheres, 99(D1), 1805–1819, doi:10.1029/93JD00764, 1994.

Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N. and Lelieveld, J.: The Comparative Reactivity Method – a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air, Atmos Chem Phys, 8(8), 2213–2227, doi:10.5194/acp-8-2213-2008, 2008.

Sinha, V., Williams, J., Diesch, J. M., Drewnick, F., Martinez, M., Harder, H., Regelin, E., Kubistin, D., Bozem, H., Hosaynali-Beygi, Z., Fischer, H., Andrés-Hernández, M. D., Kartal, D., Adame, J. A. and Lelieveld, J.: Constraints on instantaneous ozone production rates and regimes during DOMINO derived using in-situ OH reactivity measurements, Atmos Chem Phys, 12(15), 7269–7283, doi:10.5194/acp-12-7269-2012, 2012.

Sivakumaran, V. and Crowley, J. N.: Reaction between OH and CH3CHO, Phys. Chem. Chem. Phys., 5(1), 106–111, doi:10.1039/B209303K, 2003.

Słomińska, M., Konieczka, P. and Namieśnik, J.: The Fate of BTEX Compounds in Ambient Air, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 44(5), 455–472, doi:10.1080/10643389.2012.728808, 2014.

Smith, K. E. C. and Jones, K. C.: Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation, Sci. Total Environ., 246(2-3), 207–236, doi:10.1016/S0048-9697(99)00459-3, 2000.

Somot, S., Sevault, F., Déqué, M. and Crépon, M.: 21st century climate change scenario for the Mediterranean using a coupled atmosphere–ocean regional climate model, Glob. Planet. Change, 63(2–3), 112–126, doi:10.1016/j.gloplacha.2007.10.003, 2008.

Song, M., Liu, P. F., Hanna, S. J., Li, Y. J., Martin, S. T. and Bertram, A. K.: Relative humidity-dependent viscosities of isoprene-derived secondary organic material and atmospheric implications for isoprene-dominant forests, Atmospheric Chem. Phys., 15(9), 5145–5159, doi:10.5194/acp-15-5145-2015, 2015.

Soonsin, V., Zardini, A. A., Marcolli, C., Zuend, A. and Krieger, U. K.: The vapor pressures and activities of dicarboxylic acids reconsidered: the impact of the physical state of the aerosol, Atmos Chem Phys, 10(23), 11753–11767, doi:10.5194/acp-10-11753-2010, 2010.

Spracklen, D. V. and Rap, A.: Natural aerosol–climate feedbacks suppressed by anthropogenic aerosol, Geophys. Res. Lett., 40(19), 2013GL057966, doi:10.1002/2013GL057966, 2013.

Spracklen, D. V., Jimenez, J. L., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Evans, M. J., Mann, G. W., Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Allan, J., Coe, H., McFiggans, G., Rap, A. and Forster, P.: Aerosol mass spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget, Atmos Chem Phys, 11(23), 12109–12136, doi:10.5194/acp-11-12109-2011, 2011.

Sprovieri, F., Bencardino, M., Cofone, F. and Pirrone, N.: Chemical Composition of Aerosol Size Fractions at a Coastal Site in Southwestern Italy: Seasonal Variability and Transport Influence, J. Air Waste Manag. Assoc., 61(9), 941–951, doi:10.1080/10473289.2011.599267, 2011.

Stein, A. F., Draxler, R. R., Rolph, G. D., Stunder, B. J. B., Cohen, M. D. and Ngan, F.: NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System, Bull. Am. Meteorol. Soc., 96(12), 2059–2077, doi:10.1175/BAMS-D-14-00110.1, 2015.

Steinbrecher, R., Smiatek, G., Köble, R., Seufert, G., Theloke, J., Hauff, K., Ciccioli, P., Vautard, R. and Curci, G.: Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries, Atmos. Environ., 43(7), 1380–1391, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.09.072, 2009.

Stein, S. E. and Brown, R. L.: Estimation of normal boiling points from group contributions, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 34(3), 581–587, doi:10.1021/ci00019a016, 1994.

Steitz, B.: Experimental determination of the partitioning coefficient of nopinone as a marker substance in organic aerosol, Forschungszentrum Jülich., 2012.

Sunesson, A.-L., Sundgren, M., Levin, J.-O., Eriksson, K. and Carlson, R.: Evaluation of two adsorbents for diffusive sampling and thermal desorption-gas chromatographic analysis of monoterpenes in air, J. Environ. Monit., 1(1), 45–50, doi:10.1039/A807657J, 1999.

Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, J. Phys. Chem. A, 110(31), 9665–9690, doi:10.1021/jp061734m, 2006.

Surratt, J. D., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Edney, E. O. and Seinfeld, J. H.: Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, Environ. Sci. Technol., 41(15), 5363–5369, doi:10.1021/es0704176, 2007.

Sylvestre, A., Mizzi, A., Mathiot, S., Masson, F., Jaffrezo, J. L., Dron, J., Mesbah, B., Wortham, H. and Marchand, N.: Comprehensive chemical characterization of industrial PM2.5 from steel industry activities, Atmos. Environ., 152, 180–190, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.12.032, 2017.

Szmigielski, R., Surratt, J. D., Gómez-González, Y., Van der Veken, P., Kourtchev, I., Vermeylen, R., Blockhuys, F., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Edney, E. O., Seinfeld, J. H., Maenhaut, W. and Claeys, M.: 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid : an atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol, Geophys. Res. Lett., 34(24), doi:10.1029/2007GL031338, 2007a.

Szmigielski, R., Surratt, J. D., Vermeylen, R., Szmigielska, K., Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Sorooshian, A., Seinfeld, J. H. and Claeys, M.: Characterization of 2-methylglyceric acid oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry, J. Mass Spectrom., 42(1), 101–116, doi:10.1002/jms.1146, 2007b.

Taiwo, A. M., Harrison, R. M. and Shi, Z.: A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter, Atmos. Environ., 97, 109–120, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.07.051, 2014.

Takei, T., Kato, K., Meguro, A. and Chikazawa, M.: Infrared spectra of geminal and novel triple hydroxyl groups on silica surface, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp., 150(1–3), 77–84, doi:10.1016/S0927-7757(98)00813-9, 1999.

Talbot, R. W., Andreae, M. O., Berresheim, H., Jacob, D. J. and Beecher, K. M.: Sources and sinks of formic, acetic, and pyruvic acids over central Amazonia: 2. Wet season, J. Geophys. Res. Atmospheres, 95(D10), 16799–16811, doi:10.1029/JD095iD10p16799, 1990.

Tang, M. J., Shiraiwa, M., Pöschl, U., Cox, R. A. and Kalberer, M.: Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: Volume 2. Diffusivities of organic compounds, pressure-normalised mean free paths, and average Knudsen numbers for gas uptake calculations, Atmos Chem Phys, 15(10), 5585–5598, doi:10.5194/acp-15-5585-2015, 2015.

Tan, Y., Lim, Y. B., Altieri, K. E., Seitzinger, S. P. and Turpin, B. J.: Mechanisms leading to oligomers and SOA through aqueous photooxidation: insights from OH radical oxidation of acetic acid and methylglyoxal, Atmos Chem Phys, 12(2), 801–813, doi:10.5194/acp-12-801-2012, 2012.

Tapia, A., Villanueva, F., Salgado, M. S., Cabañas, B., Martínez, E. and Martín, P.: Atmospheric degradation of 3-methylfuran: kinetic and products study, Atmospheric Chem. Phys., 11(7), 3227–3241, doi:10.5194/acp-11-3227-2011, 2011.

Taylor, O. C.: Importance of Peroxyacetyl Nitrate (PAN) as a Phytotoxic Air Pollutant, J. Air Pollut. Control Assoc., 19(5), 347–351, doi:10.1080/00022470.1969.10466498, 1969.

Thornberry, T., Murphy, D. M., Thomson, D. S., Gouw, J. de, Warneke, C., Bates, T. S., Quinn, P. K. and Coffman, D.: Measurement of Aerosol Organic Compounds Using a Novel Collection/Thermal-Desorption PTR-ITMS Instrument, Aerosol Sci. Technol., 43(5), 486–501, doi:10.1080/02786820902763132, 2009.

Tobias, H. J. and Ziemann, P. J.: Thermal Desorption Mass Spectrometric Analysis of Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O3 in the Presence of Alcohols and Carboxylic Acids, Environ. Sci. Technol., 34(11), 2105–2115, doi:10.1021/es9907156, 2000.

Tobias, H. J., Docherty, K. S., Beving, D. E. and Ziemann, P. J.: Effect of Relative Humidity on the Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O3, Environ. Sci. Technol., 34(11), 2116–2125, doi:10.1021/es991057s, 2000.

Tolocka, M. P., Jang, M., Ginter, J. M., Cox, F. J., Kamens, R. M. and Johnston, M. V.: Formation of oligomers in secondary organic aerosol, Environ. Sci. Technol., 38(5), 1428–1434, doi:10.1021/es035030r, 2004.

Tong, H.-J., Reid, J. P., Bones, D. L., Luo, B. P. and Krieger, U. K.: Measurements of the timescales for the mass transfer of water in glassy aerosol at low relative humidity and ambient temperature, Atmos Chem Phys, 11(10), 4739–4754, doi:10.5194/acp-11-4739-2011, 2011.

Tritscher, T., Jurányi, Z., Martin, M., Chirico, R., Gysel, M., Heringa, M. F., DeCarlo, P. F., Sierau, B., Prévôt, A. S. H., Weingartner, E. and Baltensperger, U.: Changes of hygroscopicity and morphology during ageing of diesel soot, Environ. Res. Lett., 6(3), 034026, doi:10.1088/1748-9326/6/3/034026, 2011a.

Tritscher, T., Dommen, J., DeCarlo, P. F., Gysel, M., Barmet, P. B., Praplan, A. P., Weingartner, E., Prévôt, A. S. H., Riipinen, I., Donahue, N. M. and Baltensperger, U.: Volatility and hygroscopicity of aging secondary organic aerosol in a smog chamber, Atmos Chem Phys, 11(22), 11477–11496, doi:10.5194/acp-11-11477-2011, 2011b.

Tröstl, J., Tritscher, T., Bischof, O. F., Horn, H.-G., Krinke, T., Baltensperger, U. and Gysel, M.: Fast and precise measurement in the sub-20 nm size range using a Scanning Mobility Particle Sizer, J. Aerosol Sci., 87, 75–87, doi:10.1016/j.jaerosci.2015.04.001, 2015.

Tsigaridis, K., Daskalakis, N., Kanakidou, M., Adams, P. J., Artaxo, P., Bahadur, R., Balkanski, Y., Bauer, S. E., Bellouin, N., Benedetti, A., Bergman, T., Berntsen, T. K., Beukes, J. P., Bian, H., Carslaw, K. S., Chin, M., Curci, G., Diehl, T., Easter, R. C., Ghan, S. J., Gong, S. L., Hodzic, A., Hoyle, C. R., Iversen, T., Jathar, S., Jimenez, J. L., Kaiser, J. W., Kirkevåg, A., Koch, D., Kokkola, H., Lee, Y. H., Lin, G., Liu, X., Luo, G., Ma, X., Mann, G. W., Mihalopoulos, N., Morcrette, J.-J., Müller, J.-F., Myhre, G., Myriokefalitakis, S., Ng, N. L., O'Donnell, D., Penner, J. E., Pozzoli, L., Pringle, K. J., Russell, L. M., Schulz, M., Sciare, J., Seland, Ø., Shindell, D. T., Sillman, S., Skeie, R. B., Spracklen, D., Stavrakou, T., Steenrod, S. D., Takemura, T., Tiitta, P., Tilmes, S., Tost, H., van Noije, T., van Zyl, P. G., von Salzen, K., Yu, F., Wang, Z., Wang, Z., Zaveri, R. A., Zhang, H., Zhang, K., Zhang, Q. and Zhang, X.: The AeroCom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models, Atmos Chem Phys, 14(19), 10845–10895, doi:10.5194/acp-14-10845-2014, 2014.

Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L. and Pandis, S. N.: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, Atmospheric Chem. Phys., 10(2), 525–546, 2010.

Turpin, B. J. and Lim, H.-J.: Species Contributions to PM2.5 Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, Aerosol Sci. Technol., 35(1), 602–610, doi:10.1080/02786820119445, 2001.

Twohy, C. H. and Anderson, J. R.: Droplet nuclei in non-precipitating clouds: composition and size matter, Environ. Res. Lett., 3(4), 045002, doi:10.1088/1748-9326/3/4/045002, 2008.

Uchiyama, S. and Otsubo, Y.: Simultaneous determination of ozone and carbonyls using trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as an ozone scrubber for 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge, Anal. Chem., 80(9), 3285–3290, doi:10.1021/ac702475s, 2008.

Valach, A. C., Langford, B., Nemitz, E., MacKenzie, A. R. and Hewitt, C. N.: Concentrations of selected volatile organic compounds at kerbside and background sites in central London, Atmos. Environ., 95, 456–467, doi:10.1016/j.atmosenv.2014.06.052, 2014.

Valorso, R., Aumont, B., Camredon, M., Raventos-Duran, T., Mouchel-Vallon, C., Ng, N. L., Seinfeld, J. H., Lee-Taylor, J. and Madronich, S.: Explicit modelling of SOA formation from α-pinene photooxidation: sensitivity to vapour pressure estimation, Atmospheric Chem. Phys., 11(14), 6895–6910, doi:10.5194/acp-11-6895-2011, 2011.

Vandenberg, J. J.: The role of air quality management programs in improving public health: A brief synopsis, J. Allergy Clin. Immunol., 115(2), 334–336, doi:10.1016/j.jaci.2004.11.038, 2005.

Vandendriessche, S., Griepink, B., Hollander, J. C. T., Gielen, J. W. J., Langelaan, F. G. G. M., Saunders, K. J. and Brown, R. H.: Certification of a reference material for aromatic hydrocarbons in Tenax samplers, Analyst, 116(5), 437–441, doi:10.1039/AN9911600437, 1991.

Varutbangkul, V., Brechtel, F. J., Bahreini, R., Ng, N. L., Keywood, M. D., Kroll, J. H., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Lee, A. and Goldstein, A. H.: Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds, Atmos Chem Phys, 6(9), 2367–2388, doi:10.5194/acp-6-2367-2006, 2006.

Vereecken, L. and Francisco, J. S.: Theoretical studies of atmospheric reaction mechanisms in the troposphere, Chem. Soc. Rev., 41(19), 6259–6293, doi:10.1039/C2CS35070J, 2012.

Virtanen, A., Joutsensaari, J., Koop, T., Kannosto, J., Yli-Pirilä, P., Leskinen, J., Mäkelä, J. M., Holopainen, J. K., Pöschl, U., Kulmala, M., Worsnop, D. R. and Laaksonen, A.: An amorphous solid state of biogenic secondary organic aerosol particles, Nature, 467(7317), 824–827, doi:10.1038/nature09455, 2010.

Visentin, M. and Pietrogrande, M. C.: Determination of polar organic compounds in atmospheric aerosols by gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry, J. Sep. Sci., 37(13), 1561–1569, doi:10.1002/jssc.201301332, 2014.

Volden, J., Thomassen, Y., Greibrokk, T., Thorud, S. and Molander, P.: Stability of workroom air volatile organic compounds on solid adsorbents for thermal desorption gas chromatography, Anal. Chim. Acta, 530(2), 263–271, doi:10.1016/j.aca.2004.09.019, 2005.

Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. and Molina, M. J.: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, Geophys. Res. Lett., 33(17), L17811, doi:10.1029/2006GL026899, 2006.

Waked, A., Favez, O., Alleman, L. Y., Piot, C., Petit, J.-E., Delaunay, T., Verlinden, E., Golly, B., Besombes, J.-L., Jaffrezo, J.-L. and Leoz-Garziandia, E.: Source apportionment of PM10 in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions, Atmos Chem Phys, 14(7), 3325–3346, doi:10.5194/acp-14-3325-2014, 2014.

Wang, H., Kawamura, K. and Yamazaki, K.: Water-Soluble dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in the atmospheric aerosols over the southern ocean and western pacific ocean, J. Atmospheric Chem., 53(1), 43–61, doi:10.1007/s10874-006-1479-4, 2006.

Wang, Z., Wu, T., Shi, G., Fu, X., Tian, Y., Feng, Y., Wu, X., Wu, G., Bai, Z. and Zhang, W.: Potential Source Analysis for PM10 and PM2.5 in Autumn in a Northern City in China, Aerosol Air Qual. Res., 12(1), 39–48, doi:10.4209/aaqr.2011.04.0045, 2012.

Wennberg, P., Wensley, F., Di Angelantonio, E., Johansson, L., Boman, K., Rumley, A., Lowe, G., Hallmans, G., Danesh, J. and Jansson, J.-H.: Haemostatic and inflammatory markers are independently associated with myocardial infarction in men and women, Thromb. Res., 129(1), 68–73, doi:10.1016/j.thromres.2011.05.015, 2012.

Went, F.: Blue Hazes in the Atmosphere, Nature, 187(4738), 641–643, doi:10.1038/187641a0, 1960.

White, S. J., Jamie, I. M. and Angove, D. E.: Chemical characterisation of semi-volatile and aerosol compounds from the photooxidation of toluene and NOx, Atmos. Environ., 83, 237–244, doi:10.1016/j.atmosenv.2013.11.023, 2014.

Whittaker, A., BeruBe, K., Jones, T., Maynard, R. and Richards, R.: Killer smog of London, 50 years on: particle properties and oxidative capacity, Sci. Total Environ., 334, 435–445, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.04.047, 2004.

Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjäraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, R., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Grüning, C., Faloon, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Löschau, G. and Bastian, S.: Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions, Atmos Meas Tech, 5(3), 657–685, doi:10.5194/amt-5-657-2012, 2012.

Wildt, J., Kobel, K., Schuh-Thomas, G. and Heiden, A. C.: Emissions of Oxygenated Volatile Organic Compounds from Plants Part II: Emissions of Saturated Aldehydes, J. Atmospheric Chem., 45(2), 173–196, doi:10.1023/A:1024030821349, 2003.

Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M. and Hering, S. V.: An In-Situ Instrument for Speciated Organic Composition of Atmospheric Aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG), Aerosol Sci. Technol., 40(8), 627–638, doi:10.1080/02786820600754631, 2006.

Williams, J., de Reus, M., Krejci, R., Fischer, H. and Ström, J.: Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages, Atmos Chem Phys, 2(2), 133–145, doi:10.5194/acp-2-133-2002, 2002.

Wilson, W. E., Chow, J. C., Claiborn, C., Fusheng, W., Engelbrecht, J. and Watson, J. G.: Monitoring of particulate matter outdoors, Chemosphere, 49(9), 1009–1043, doi:10.1016/S0045-6535(02)00270-9, 2002.

Wilson, W. E., Grover, B. D., Long, R. W., Eatough, N. L. and Eatough, D. J.: The Measurement of Fine Particulate Semivolatile Material in, J. Air Waste Manag. Assoc., 56(4), 384–397, doi:10.1080/10473289.2006.10464527, 2006.

Woody, M. C., Baker, K. R., Hayes, P. L., Jimenez, J. L., Koo, B. and Pye, H. O. T.: Understanding sources of organic aerosol during CalNex-2010 using the CMAQ-VBS, Atmos Chem Phys Discuss, 15(19), 26745–26793, doi:10.5194/acpd-15-26745-2015, 2015.

Wu, C., Wu, S., Wu, Y.-H., Cullen, A. C., Larson, T. V., Williamson, J. and Liu, L.-J. S.: Cancer risk assessment of selected hazardous air pollutants in Seattle, Environ. Int., 35(3), 516–522, doi:10.1016/j.envint.2008.09.009, 2009.

Wu, D., Tie, X., Li, C., Ying, Z., Kai-Hon Lau, A., Huang, J., Deng, X. and Bi, X.: An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study, Atmos. Environ., 39(35), 6568–6577, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.061, 2005.

Xue, J., Lau, A. K. H. and Yu, J. Z.: A study of acidity on PM2.5 in Hong Kong using online ionic chemical composition measurements, Atmos. Environ., 45(39), 7081–7088, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.09.040, 2011.

Yan, C., Nie, W., Äijälä, M., Rissanen, M. P., Canagaratna, M. R., Massoli, P., Junninen, H., Jokinen, T., Sarnela, N., Häme, S. A. K., Schobesberger, S., Canonaco, F., Yao, L., Prévôt, A. S. H., Petäjä, T., Kulmala, M., Sipilä, M., Worsnop, D. R. and Ehn, M.: Source characterization of highly oxidized multifunctional compounds in a boreal forest environment using positive matrix factorization, Atmos Chem Phys, 16(19), 12715–12731, doi:10.5194/acp-16-12715-2016, 2016.

Yang, F., Kawamura, K., Chen, J., Ho, K., Lee, S., Gao, Y., Cui, L., Wang, T. and Fu, P.: Anthropogenic and biogenic organic compounds in summertime fine aerosols (PM2.5) in Beijing, China, Atmos. Environ., 124, Part B, 166–175, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.095, 2016.

Yang, L., Ray, M. B. and Yu, L. E.: Photooxidation of dicarboxylic acids—Part II: Kinetics, intermediates and field observations, Atmos. Environ., 42(5), 868–880, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.030, 2008.

Yasmeen, F., Vermeylen, R., Maurin, N., Perraudin, E., Doussin, J.-F. and Claeys, M.: Characterisation of tracers for aging of α-pinene secondary organic aerosol using liquid chromatography/negative ion electrospray ionisation mass spectrometry, Environ. Chem., 9(3), 236–246, 2012.

You, C., Song, L., Xu, B. and Gao, S.: Method for determination of levoglucosan in snow and ice at trace concentration levels using ultra-performance liquid chromatography coupled with triple quadrupole mass spectrometry, Talanta, 148, 534–538, doi:10.1016/j.talanta.2015.11.030, 2016.

Yu, J., Jeffries, H. E. and Sexton, K. G.: Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes — I. Carbonyl product analyses, Atmos. Environ., 31(15), 2261–2280, 1997.

Yu, J., Cocker III, D. R., Griffin, R. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes : gaseous and particulate products, J. Atmospheric Chem., 34(2), 207–258, 1999a.

Yu, J. Z., Griffin, R. J., Cocker, D. R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H. and Blanchard, P.: Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres, Geophys. Res. Lett., 26(8), 1145–1148, doi:10.1029/1999GL900169, 1999b.

Yu, L., Smith, J., Laskin, A., George, K. M., Anastasio, C., Laskin, J., Dillner, A. M. and Zhang, Q.: Molecular transformations of phenolic SOA during photochemical aging in the aqueous phase: competition among oligomerization, functionalization, and fragmentation, Atmos Chem Phys, 16(7), 4511–4527, doi:10.5194/acp-16-4511-2016, 2016.

Zannoni, N.: OH reactivity measurements in the Mediterranean region, Paris Saclay. [online] Available from: http://www.theses.fr/2015SACLS163 (Accessed 25 June 2016), 2015.

Zannoni, N., Gros, V., Lanza, M., Sarda, R., Bonsang, B., Kalogridis, C., Preunkert, S., Legrand, M., Jambert, C., Boissard, C. and Lathiere, J.: OH reactivity and concentrations of biogenic volatile organic compounds in a Mediterranean forest of downy oak trees, Atmos Chem Phys, 16(3), 1619–1636, doi:10.5194/acp-16-1619-2016, 2016a.

Zannoni, N., Gros, V., Sarda Esteve, R., Kalogridis, C., Michoud, V., Dusanter, S., Sauvage, S., Locoge, N., Colomb, A. and Bonsang, B.: Summertime OH reactivity from a receptor coastal site in the Mediterranean basin, Atmospheric Chem. Phys. Discuss., 1–28, doi:10.5194/acp-2016-684, 2016b.

Zhang, H., Surratt, J. D., Lin, Y. H., Bapat, J. and Kamens, R. M.: Effect of relative humidity on SOA formation from isoprene/NO photooxidation : enhancement of 2-methylglyceric acid and its corresponding oligoesters under dry conditions, Atmospheric Chem. Phys., 11(13), 6411–6424, doi:10.5194/acp-11-6411-2011, 2011a.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimono, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, Geophys. Res. Lett., 34(13), L13801, doi:10.1029/2007GL029979, 2007a.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R. and Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, Anal. Bioanal. Chem., 401(10), 3045–3067, doi:10.1007/s00216-011-5355-y, 2011b.

Zhang, Q. J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H. A. C., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S. N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C. and Perrussel, O.: Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model, Atmos Chem Phys, 13(11), 5767–5790, doi:10.5194/acp-13-5767-2013, 2013.

Zhang, X., Dalleska, N. F., Huang, D. D., Bates, K. H., Sorooshian, A., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Time-resolved molecular characterization of organic aerosols by PILS + UPLC/ESI-Q-TOFMS, Atmos. Environ., 130, 180–189, doi:10.1016/j.atmosenv.2015.08.049, 2016a.

Zhang, Y., Huang, J.-P., Henze, D. K. and Seinfeld, J. H.: Role of isoprene in secondary organic aerosol formation on a regional scale, J. Geophys. Res., 112(D20), doi:10.1029/2007JD008675, 2007b.

Zhang, Y. L., Perron, N., Ciobanu, V. G., Zotter, P., Minguillón, M. C., Wacker, L., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U. and Szidat, S.: On the isolation of OC and EC and the optimal strategy of radiocarbon-based source apportionment of carbonaceous aerosols, Atmos Chem Phys, 12(22), 10841–10856, doi:10.5194/acp-12-10841-2012, 2012.

Zhang, Y.-L., Kawamura, K., Watanabe, T., Hatakeyama, S., Takami, A. and Wang, W.: New directions: Need for better understanding of source and formation process of phthalic acid in aerosols as inferred from aircraft observations over China, Atmos. Environ., 140, 147–149, doi:10.1016/j.atmosenv.2016.05.058, 2016b.

Zhao, D. F., Kaminski, M., Schlag, P., Fuchs, H., Acir, I.-H., Bohn, B., Haeseler, R., Kiendler-Scharr, A., Rohrer, F., Tillmann, R., Wang, M. J., Wegener, R., Wildt, J., Wahner, A. and Mentel, T. F.: Secondary organic aerosol formation from hydroxyl radical oxidation and ozonolysis of monoterpenes, Atmospheric Chem. Phys., 15(2), 991–1012, doi:10.5194/acp-15-991-2015, 2015.

Zhou, S., Shiraiwa, M., McWhinney, R. D., Pöschl, U. and Abbatt, J. P. D.: Kinetic limitations in gas-particle reactions arising from slow diffusion in secondary organic aerosol, Faraday Discuss, 165, 391–406, doi:10.1039/C3FD00030C, 2013.

Zhou, Y., Xue, L., Wang, T., Gao, X., Wang, Z., Wang, X., Zhang, J., Zhang, Q. and Wang, W.: Characterization of aerosol acidity at a high mountain site in central eastern China, Atmos. Environ., 51, 11–20, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.01.061, 2012.

Zielinska, B., Sagebiel, J., McDonald, J. D., Whitney, K. and Lawson, D. R.: Emission rates and comparative chemical composition from selected in-use diesel and gasoline-fueled vehicles, J. Air Waste Manag. Assoc., 54(9), 1138–1150, doi:10.1080/10473289.2004.10470973, 2004.

Ziemann, P. J. and Atkinson, R.: Kinetics, products, and mechanisms of secondary organic aerosol formation, Chem. Soc. Rev., 41(19), 6582–6605, doi:10.1039/C2CS35122F, 2012.

Zimmermann, R.: Aerosols and health: a challenge for chemical and biological analysis, Anal. Bioanal. Chem., 407(20), 5863–5867, doi:10.1007/s00216-015-8832-x, 2015.

Zobrist, B., Marcolli, C., Pedernera, D. A. and Koop, T.: Do atmospheric aerosols form glasses?, Atmos Chem Phys, 8(17), 5221–5244, doi:10.5194/acp-8-5221-2008, 2008.

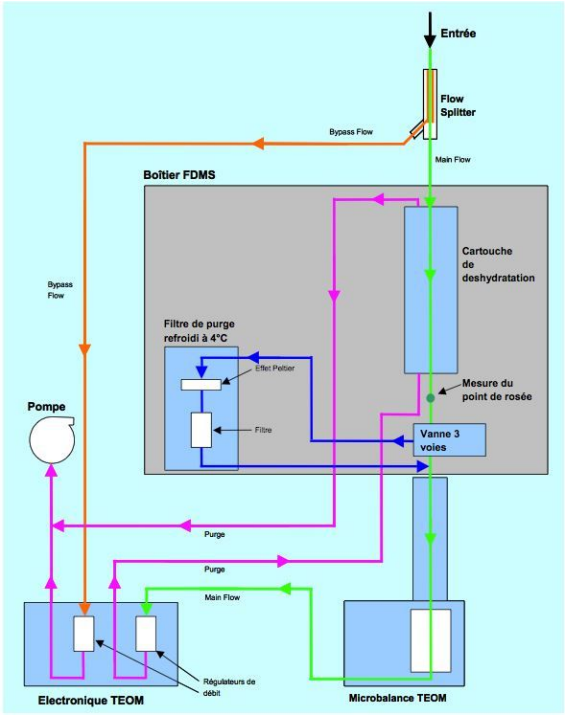
Zobrist, B., Soonsin, V., Luo, B. P., Krieger, U. K., Marcolli, C., Peter, T. and Koop, T.: Ultra-slow water diffusion in aqueous sucrose glasses, Phys. Chem. Chem. Phys., 13(8), 3514–3526, doi:10.1039/C0CP01273D, 2011.

Annexes

Annexe A : Fiche Technique : TEOM-FDMS 317
Annexe B : Fiche Technique : SMPS 318
Annexe C : Fiche Technique : APS 319
Annexe D : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Carbonylés – Tubes Tenax TA 320
Annexe E : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Carbonylés – Filtres Quartz 325
Annexe F : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Hydroxylés et Acides Carboxyliques – Tubes Tenax TA – Décembre 2014 328
Annexe G : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Hydroxylés et Acides Carboxyliques – Tubes Tenax TA – Janvier 2015 333
Annexe H : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Hydroxylés et Acides Carboxyliques – Filtres Téflon Quartz 338
Annexe I : Paramètres des droites de calibration pour les composés carbonylés en phase gazeuse 343
Annexe J : Paramètres des droites de calibration pour les composés carbonylés en phase particulaire 345
Annexe K : Paramètres des droites de calibration pour les composés hydroxylés et acides carboxyliques en phase gazeuse - Décembre 2014 347
Annexe L : Paramètres des droites de calibration pour les composés hydroxylés et acides carboxyliques en phase gazeuse - Janvier 2015 349
Annexe M : Paramètres des droites de calibration pour les composés hydroxylés et acides carboxyliques en phase particulaire 351
Annexe N : Détermination des incertitudes sur la masse étalon et sur la droite d'étalonnage – Campagne ChArMEx 353
Annexe O : Détermination des incertitudes sur la masse étalon et sur la droite d'étalonnage – Campagne Canopée 360
Annexe P : Détermination des incertitudes sur la masse finale de composé 365
Annexe Q : Évolutions temporelles journalières de la température et de l'humidité relative au cours de la campagne Canopée 369
Annexe R : Évolutions temporelles de l'isoprène du 29 au 31 Mai 369
Annexe S : Exemples de chromatogrammes (TIC) obtenus pour les échantillons de la campagne Canopée 370
Annexe T : Évolutions temporelles des composés hydroxylés et des acides carboxyliques en phase gazeuse au cours de la campagne Canopée à l'O3HP 374

Annexe U : Évolutions temporelles (heure UTC) des paramètres météorologiques (température, humidité relative et vitesse des vents) au cours de la campagne au Cap Corse..... 375
Annexe V : Exemples de chromatogrammes (TIC) obtenus pour les échantillons de la campagne ChArMEx..... 376
Annexe W : Évolutions temporelles des composés au cours de la campagne ChArMEx..... 380

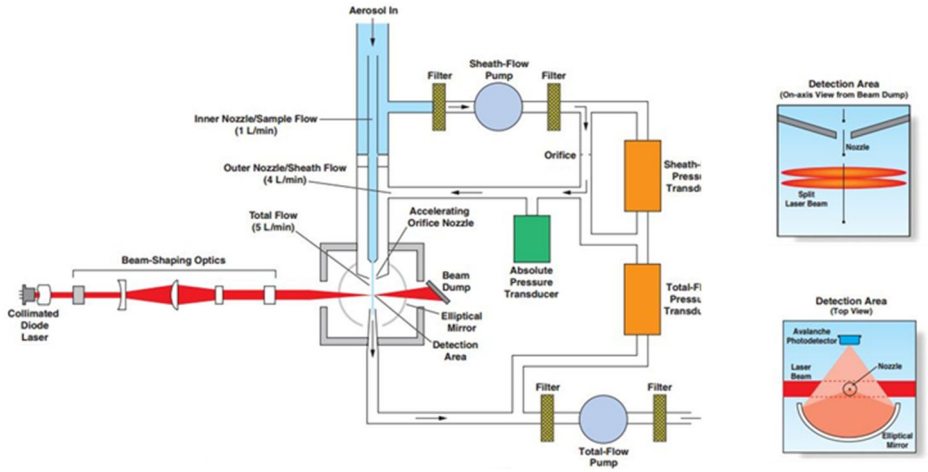
Annexe A : Fiche Technique : TEOM-FDMS

Appareillage	TEOM (en anglais, « Tapered Element Oscillating Monitor ») couplé à un module FDMS (en anglais, « Filter Dynamic Measurements System »)
Mesure	Concentration massique des particules par pesée gravimétrique Le module FDMS permet la prise en compte de la fraction semi-volatile de l'aérosol.
Principe de la mesure	 **Figure Annexe 1 : Principe du TEOM-FDMS** Le TEOM est constitué d'un élément oscillant sur lequel repose un filtre. Le flux d'air prélevé, préalablement séché dans une cellule Nafion®, est dirigé vers le filtre sur lequel les aérosols sont directement impactés. La fréquence de l'élément oscillant est directement liée à la masse de particules qui sont déposées. La microbalance et les lignes de transfert sont chauffées à une température de 30 °C ce qui a pour effet de volatiliser une partie des COSV constituant les particules. Pour pallier cette perte et pouvoir l'estimer, le module FDMS possède un piège à effet Peltier refroidi à 4°C. Après mesure de la masse, le flux d'air est dévié vers le piège ce qui a pour effet la génération d'un flux « d'air zéro », les particules y compris les COSV étant retenues sur le piège. La microbalance enregistre alors une perte de masse, du fait de la volatilisation des COSV précédemment adsorbés sur le filtre, ce qui permet de corriger la première mesure de masse. Différentes études ont montré de bons accords entre la mesure TEOM-FDMS avec d'autres instruments (Grover et al., 2006; Karagulian et al., 2012; Liu et al., 2014; Wilson et al., 2006).
Limitations	Le module FDMS est particulièrement sensible au bruit. Les données à traiter sont souvent bruitées.

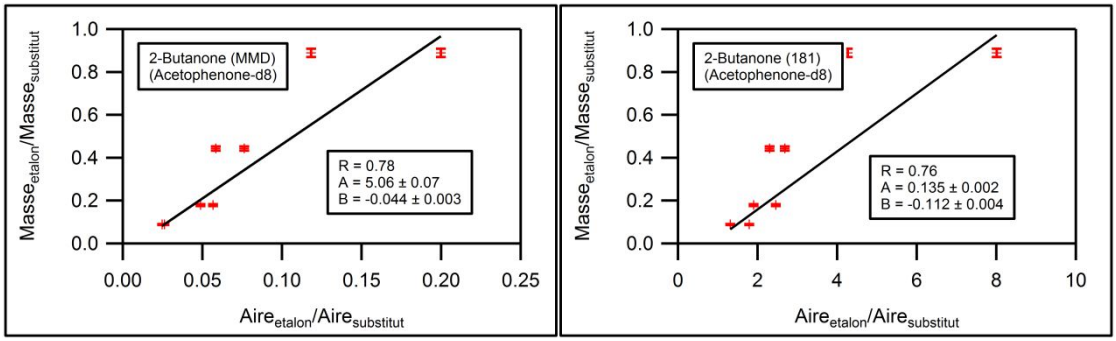
Annexe B : Fiche Technique : SMPS

Appareillage	Le SMPS (en anglais, « Scanning Mobility Particle Sizer ») est constitué de deux modules couplés entre eux : ▪ un DMA (en anglais, « Differential Mobility Analyser ») ▪ un CPC (en anglais, « Condensation Particle Counter »)
Mesure	Nombre et distribution granulométrique des particules (et par extension, détermination de la masse en faisant une hypothèse sur la densité des particules) de diamètre de 10 à 600 nm
Principe de la mesure	Les particules de l'air sont séchées via une membrane Nafion® puis soumises aux radiations d'une source radioactive. Ceci a pour effet l'équilibre des charges à la surface des particules. La sélection des particules qui seront discriminées en fonction de leur mobilité électronique se fait via un champ électrique imposé sur la colonne du DMA. Elles sont ensuite entraînées vers le CPC où elles seront grossies dans une chambre sursaturée en vapeurs de butanol pour permettre leur comptage par méthode optique. Les gammes de particules pouvant ainsi être mesurées sont comprises entre quelques dizaines jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres, voire jusqu'à 1 µm (Amaral et al., 2015). Une étude a mis en évidence que pour différentes substances testées (protéines, sucrose, etc.), la précision du SMPS pour la mesure de la taille des particules et celle de la mesure de la concentration en nombre sont toutes les deux estimées à 3 % (Tröstl et al., 2015).
Limitations	Des exercices d'inter-comparaison entre plusieurs SMPS ont révélé des différences jusqu'à 10 % dans la distribution des tailles et supérieures à 20 % pour les particules non sphériques. La concentration totale en nombre diffère également avec des écarts supérieurs à 20 %. Ces différences peuvent s'expliquer par l'efficacité du prélèvement des particules, l'efficacité du CPC dans le comptage des particules, des pertes par diffusion dans le système ou des transferts de charges dans le DMA (Giechaskiel et al., 2014; Wiedensohler et al., 2012).

Annexe C : Fiche Technique : APS

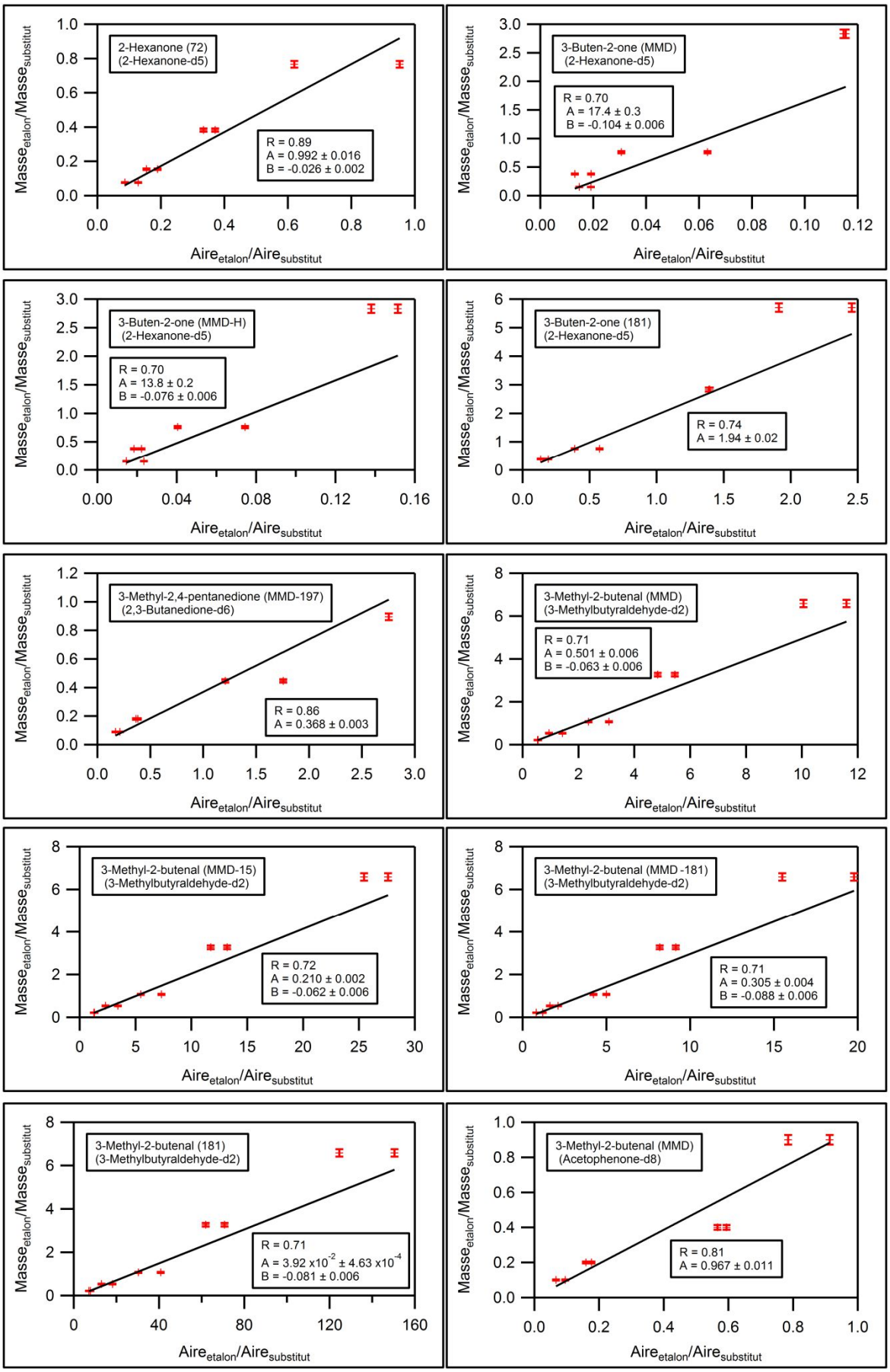
Appareillage	APS (en anglais, « Aerodynamic Particle Sizer »)
Mesure	Nombre et distribution granulométrique des particules (et par extension, détermination de la masse en faisant une hypothèse sur la densité des particules) de diamètre 0,5 à 20 µm
Principe de la mesure	 **Figure Annexe 2 : Principe de l'APS** Le débit d'aérosol est accéléré à travers un orifice. Cette accélération est directement liée à la taille aérodynamique de la particule : du fait de leur inertie, les plus grosses particules sont accélérées moins rapidement que les plus petites. Lorsque les particules arrivent dans la zone de détection, elles traversent deux faisceaux superposés de laser. Les particules dispersent alors la lumière. Un miroir elliptique placé à 90 ° de l'axe du laser permet de collecter la lumière qui est renvoyée vers un photo-détecteur. Ce dernier dispositif permet de convertir les impulsions lumineuses en signaux électriques. Le fait d'utiliser deux faisceaux superposés permet pour chaque particule de générer un signal composé de deux pics. La durée de vol entre les deux pics est mesurée avec une résolution de 4 nanosecondes. L'amplitude du signal est proportionnelle au logarithme de l'intensité de la diffusion de la lumière. Les plus petites particules peuvent produire qu'un seul pic détectable. En mode individuel, ces particules sont attribuées à la classe de taille la plus petite (inférieure à 0,523 µm). Les particules présentant plus de deux pics, quant à elle, ne sont pas utilisées pour construire la distribution en taille des particules.
Limitations	Lors d'un exercice d'inter-comparaison, la gamme de taille jusqu'à 0,9 µm est caractérisée par de larges variabilités pouvant atteindre jusqu'à 60 %. Cette variabilité est notamment due à la sensibilité du détecteur. Les différences observées pour la gamme de 0,9 à 3 µm présente une variabilité plus faible comprise entre 10 et 20 % (Pfeifer et al., 2016).

Annexe D : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Carbonylés – Tubes Tenax TA



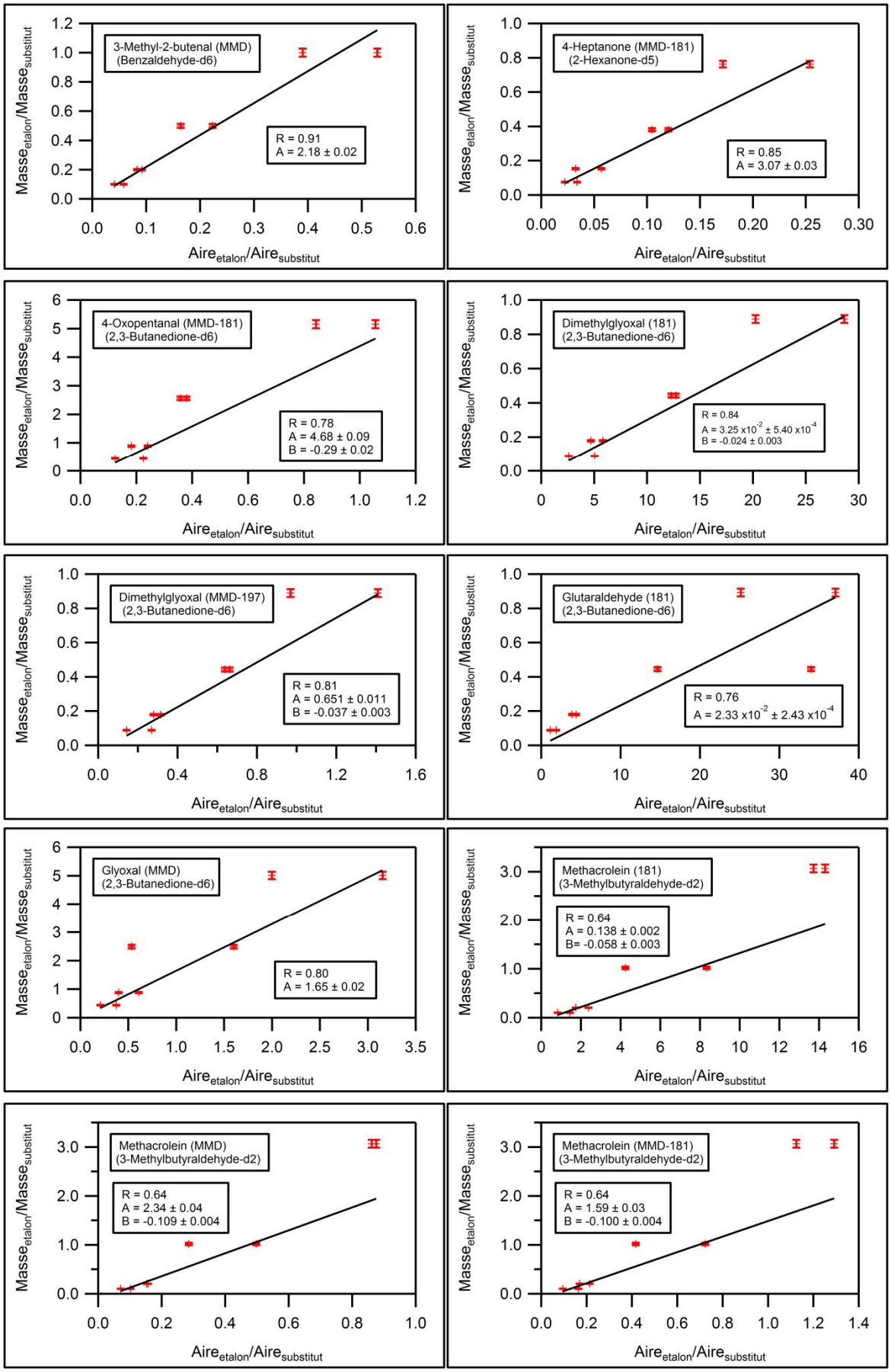
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe D (suite) :



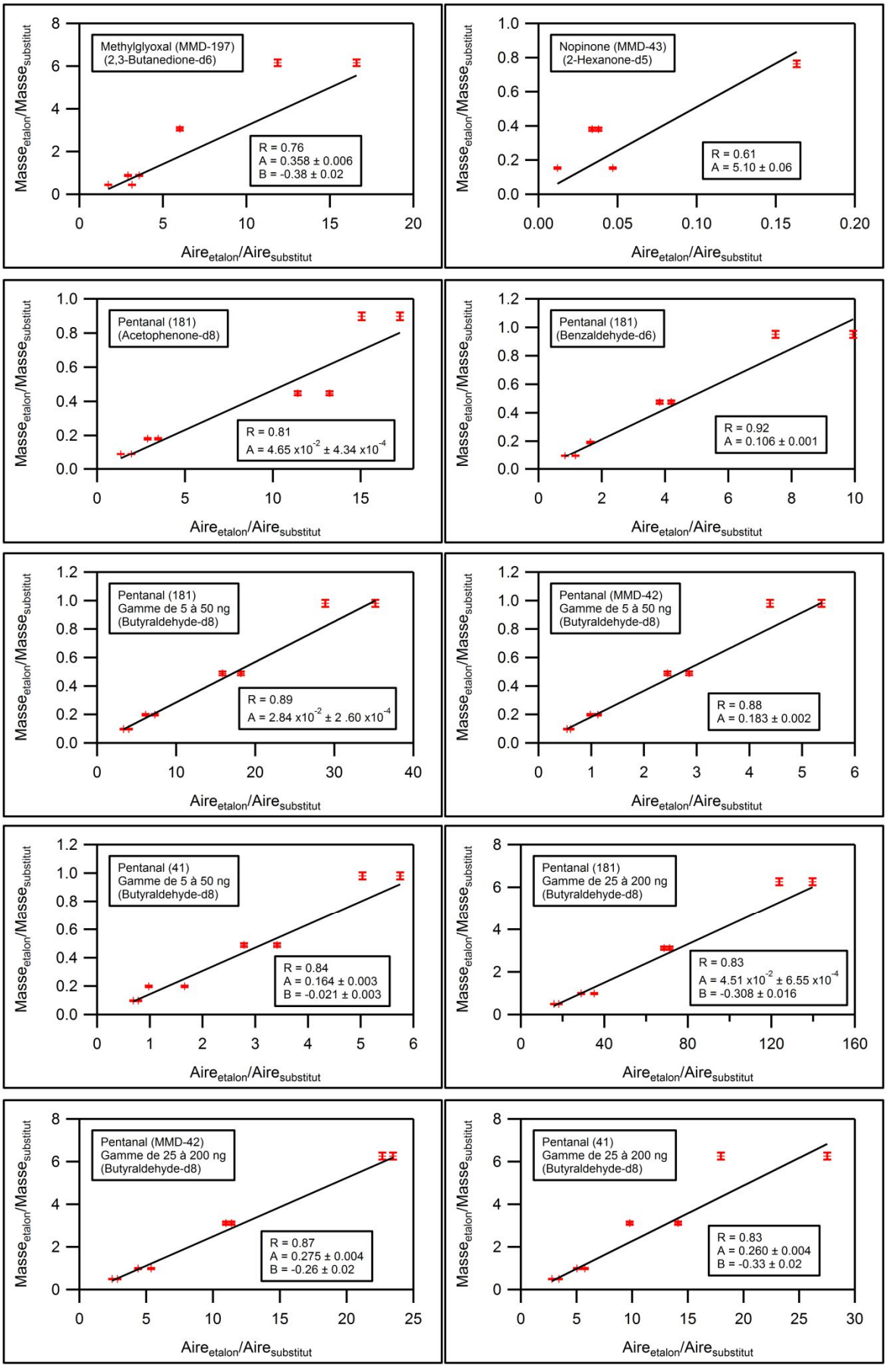
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe D (suite) :



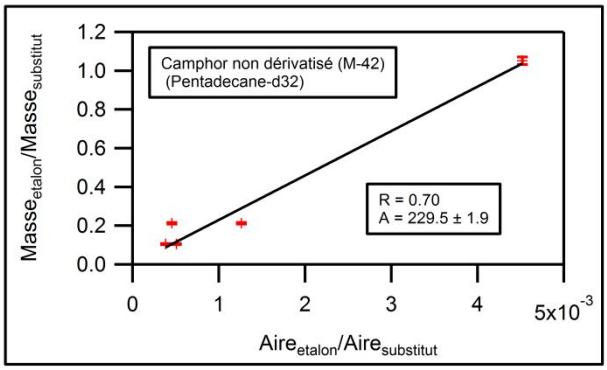
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe D (suite) :



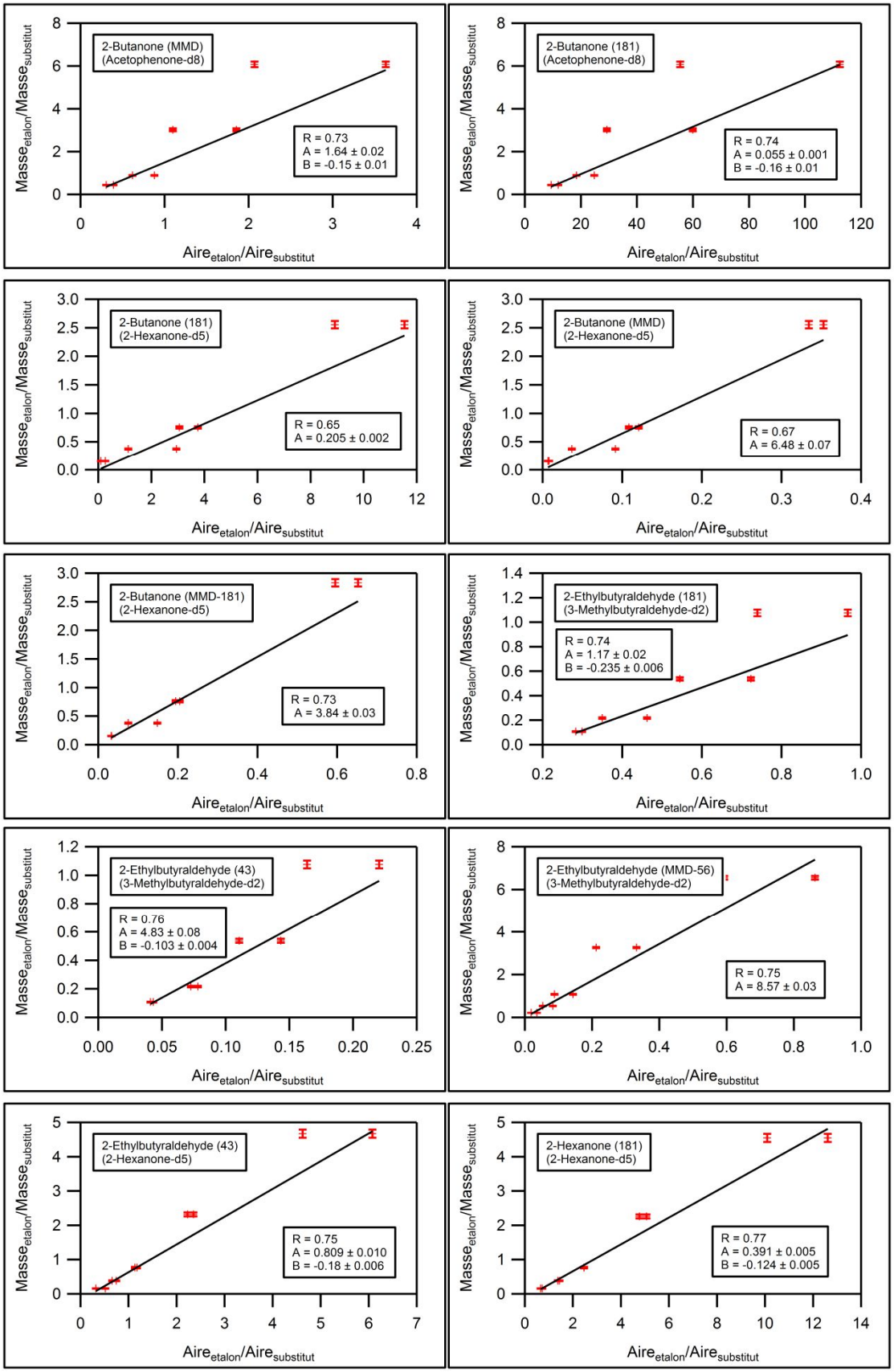
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe D (suite) :



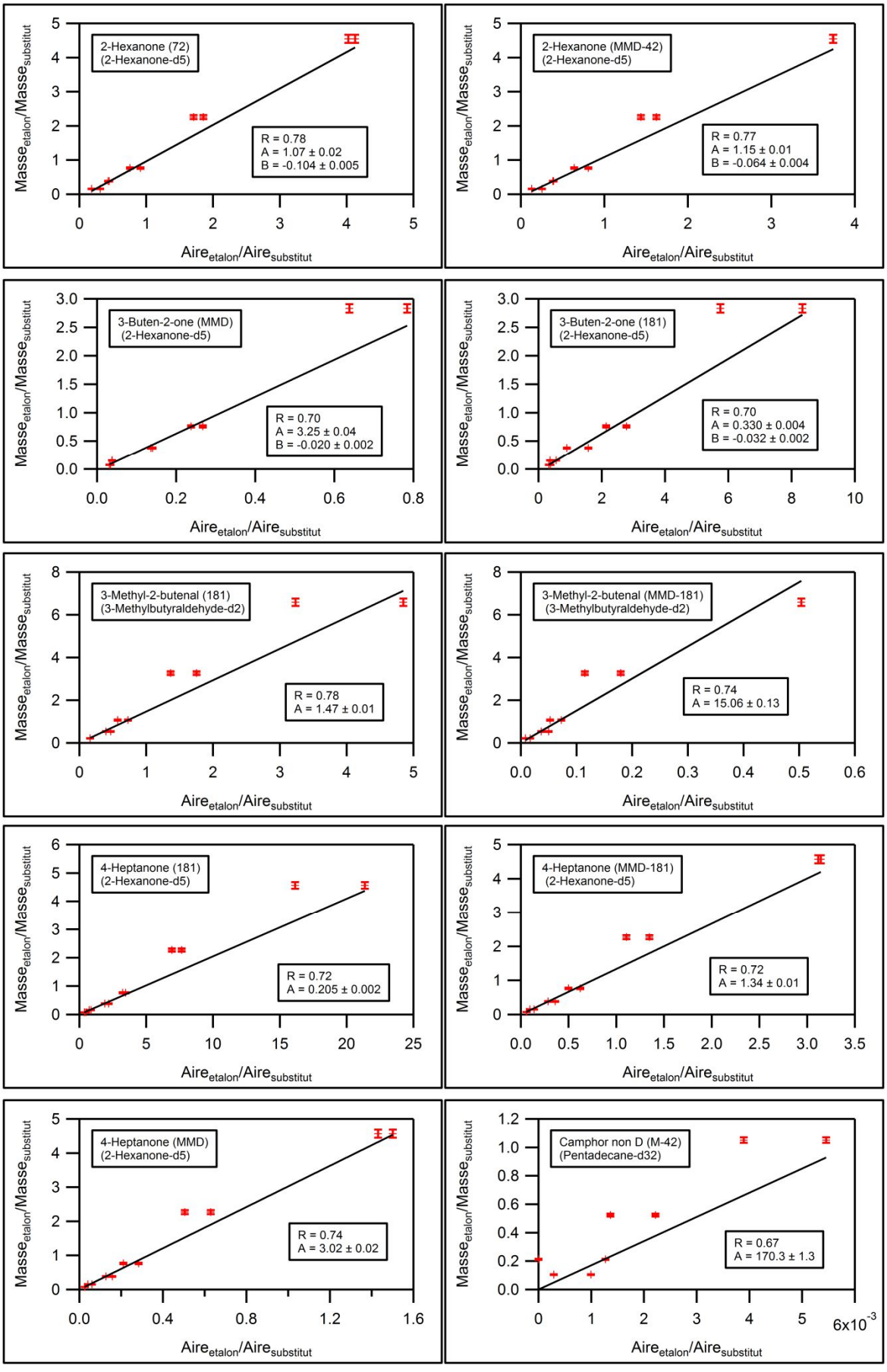
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe E : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Carbonylés – Filtres Quartz



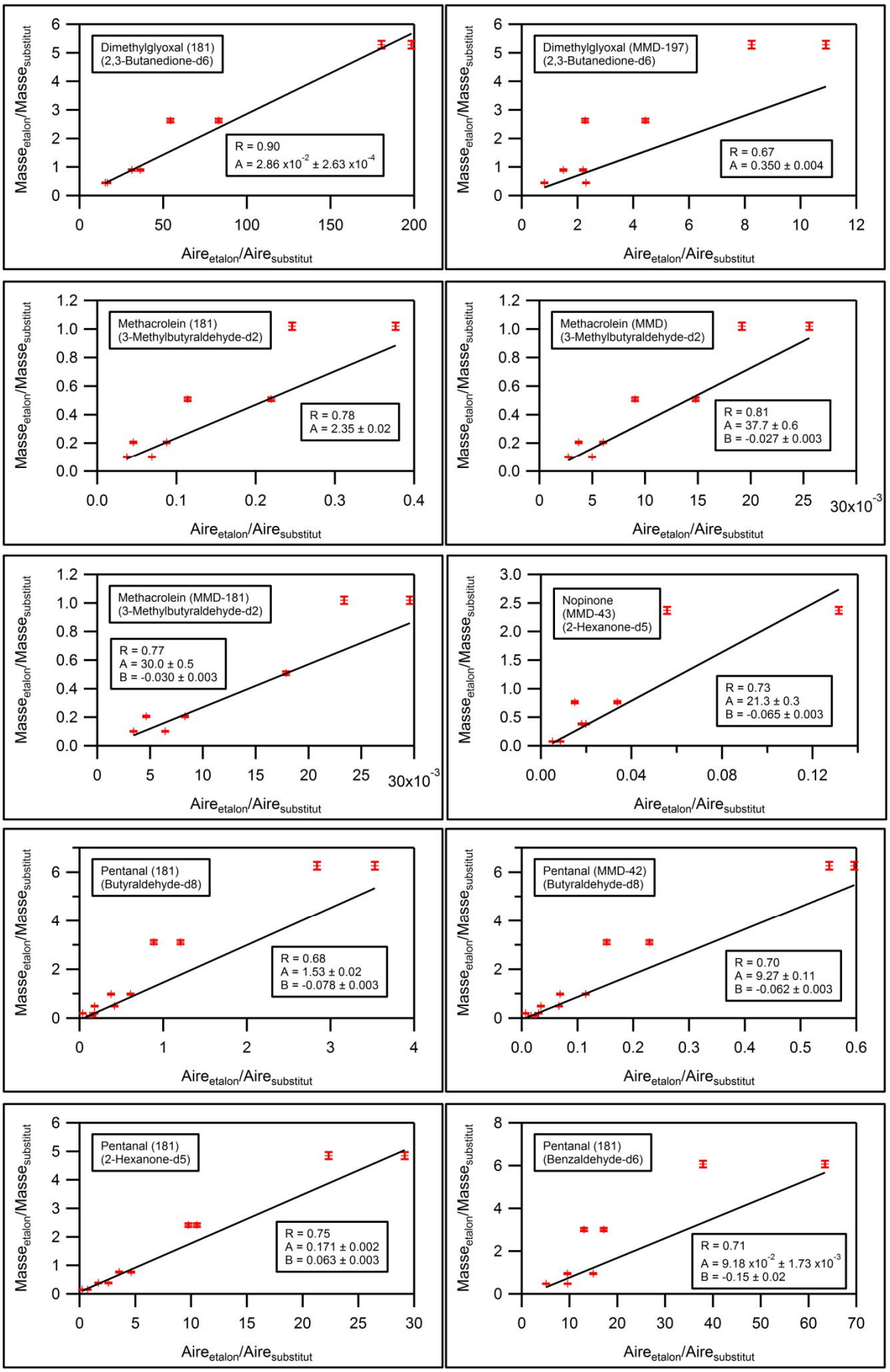
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe E (suite) :



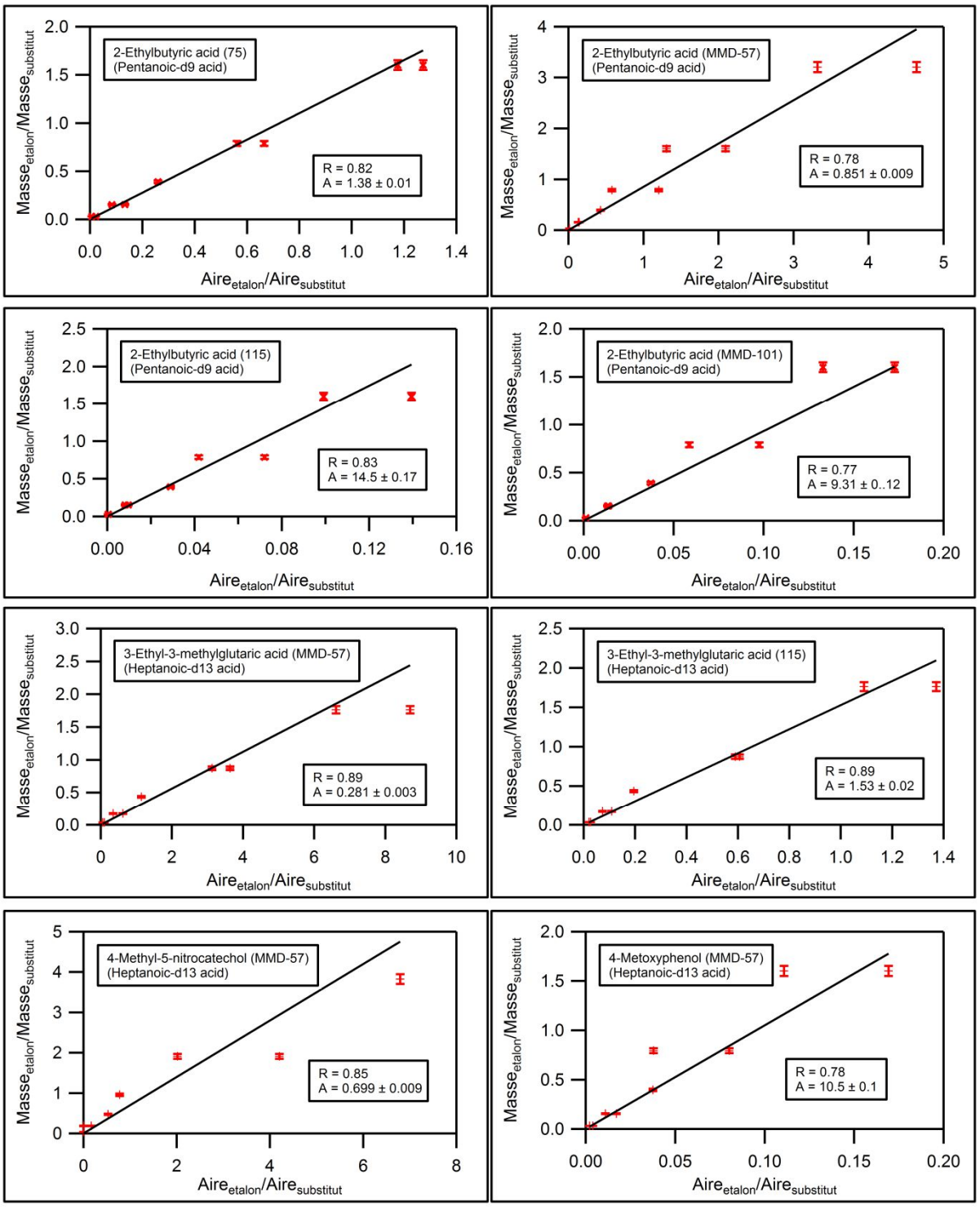
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe E (suite) :



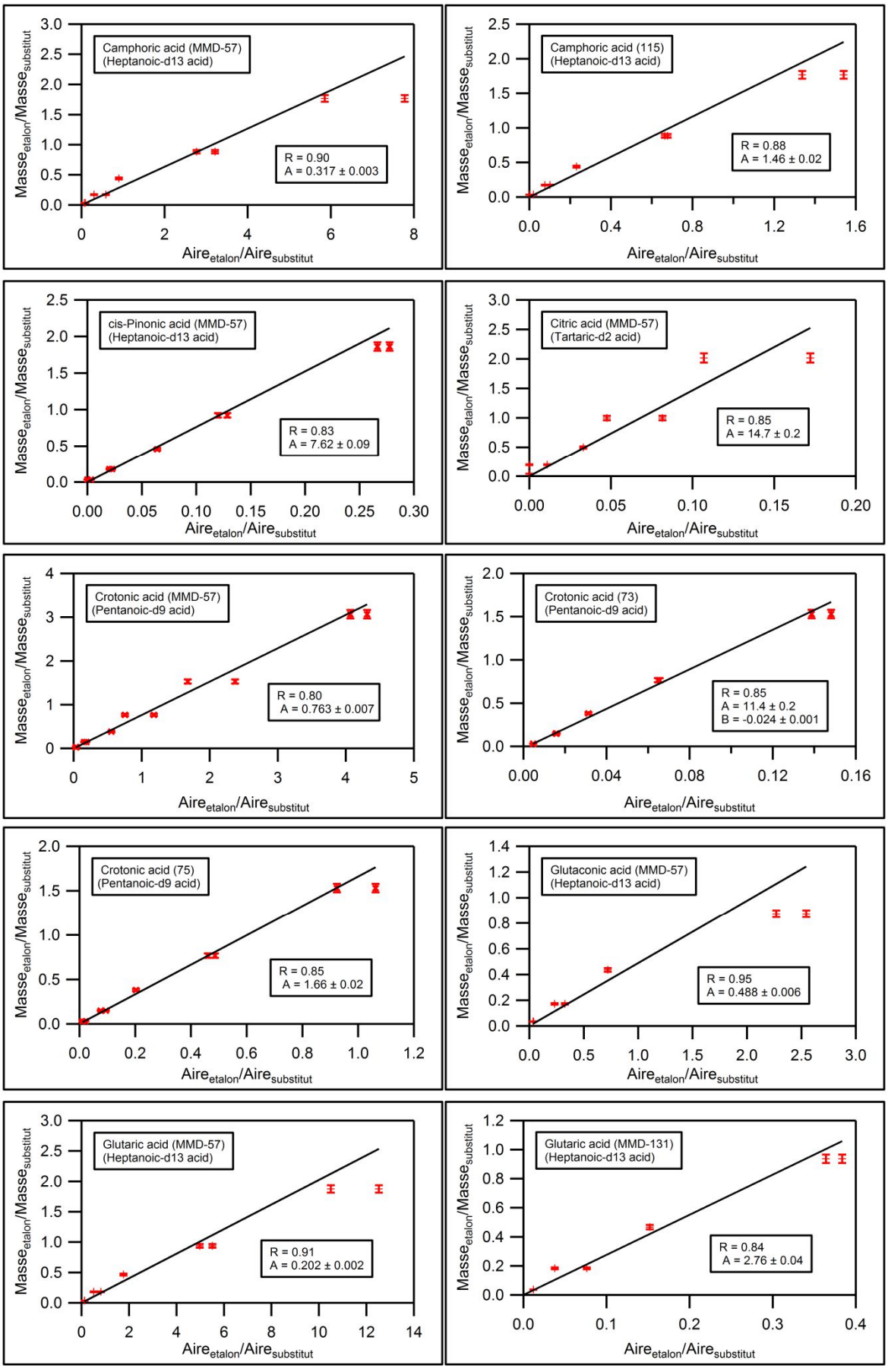
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe F : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Hydroxylés et Acides Carboxyliques – Tubes Tenax TA – Décembre 2014



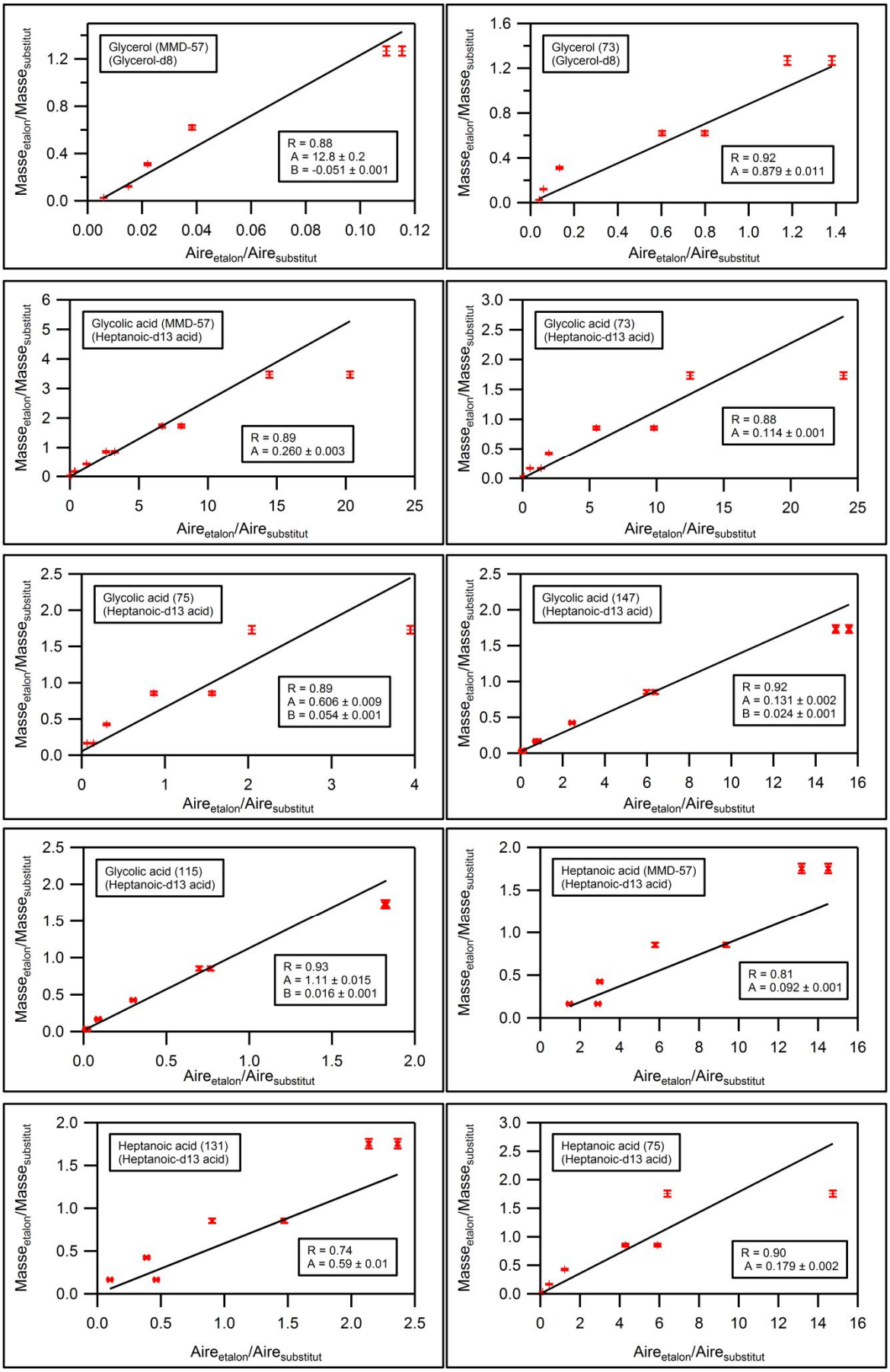
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe F (suite) :



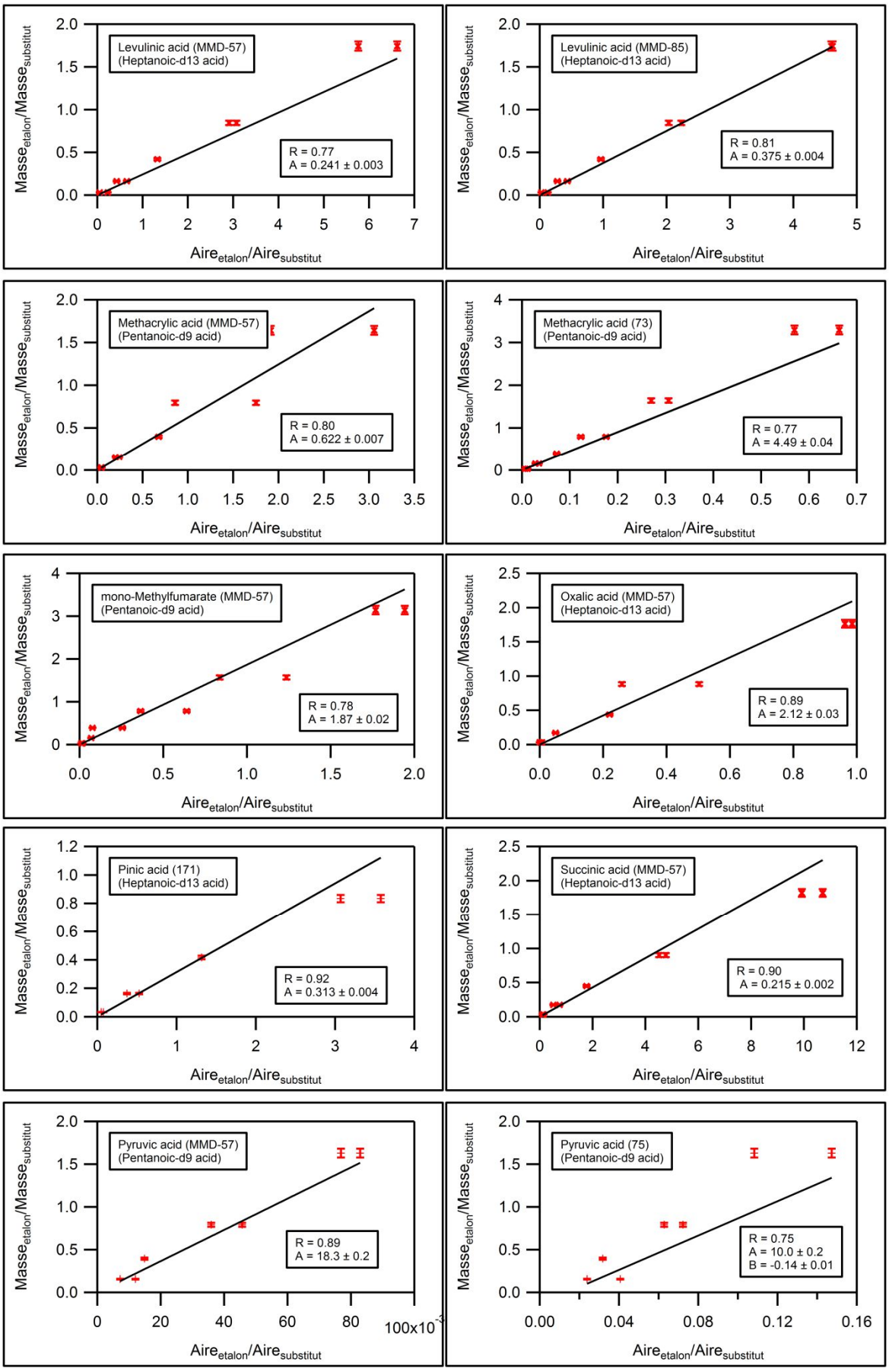
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe F (suite) :



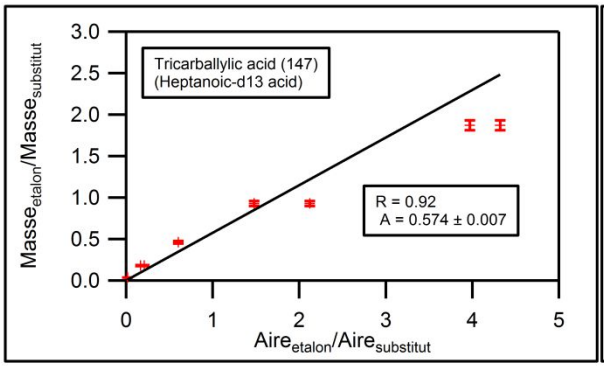
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

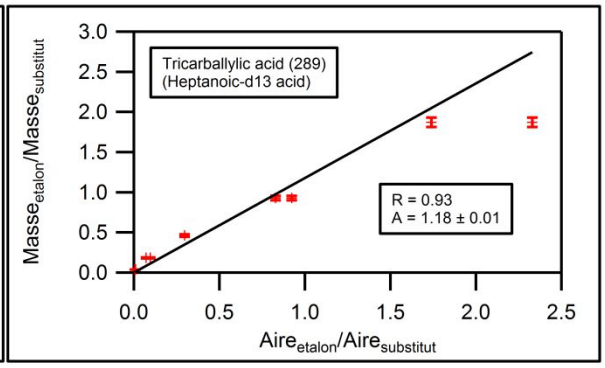
Annexe F (suite) :

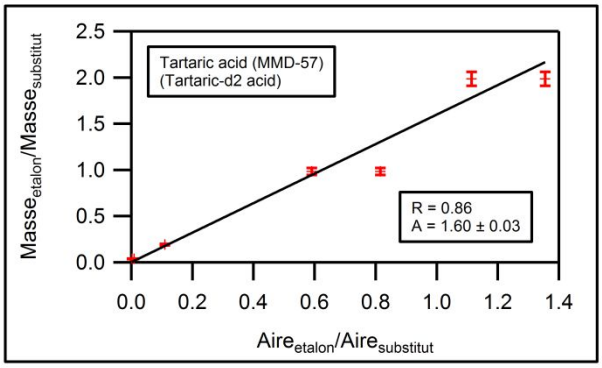


Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe F (suite) :

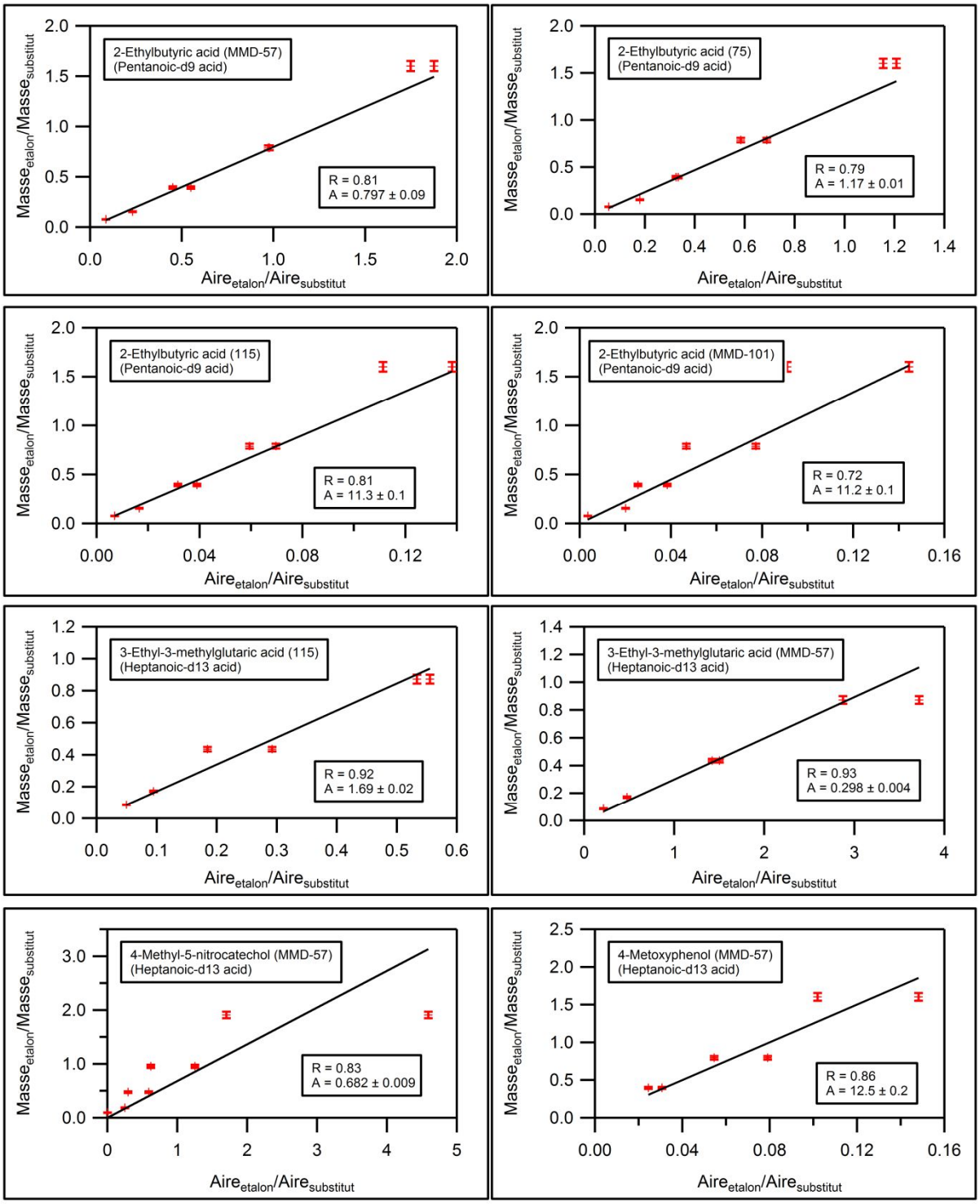






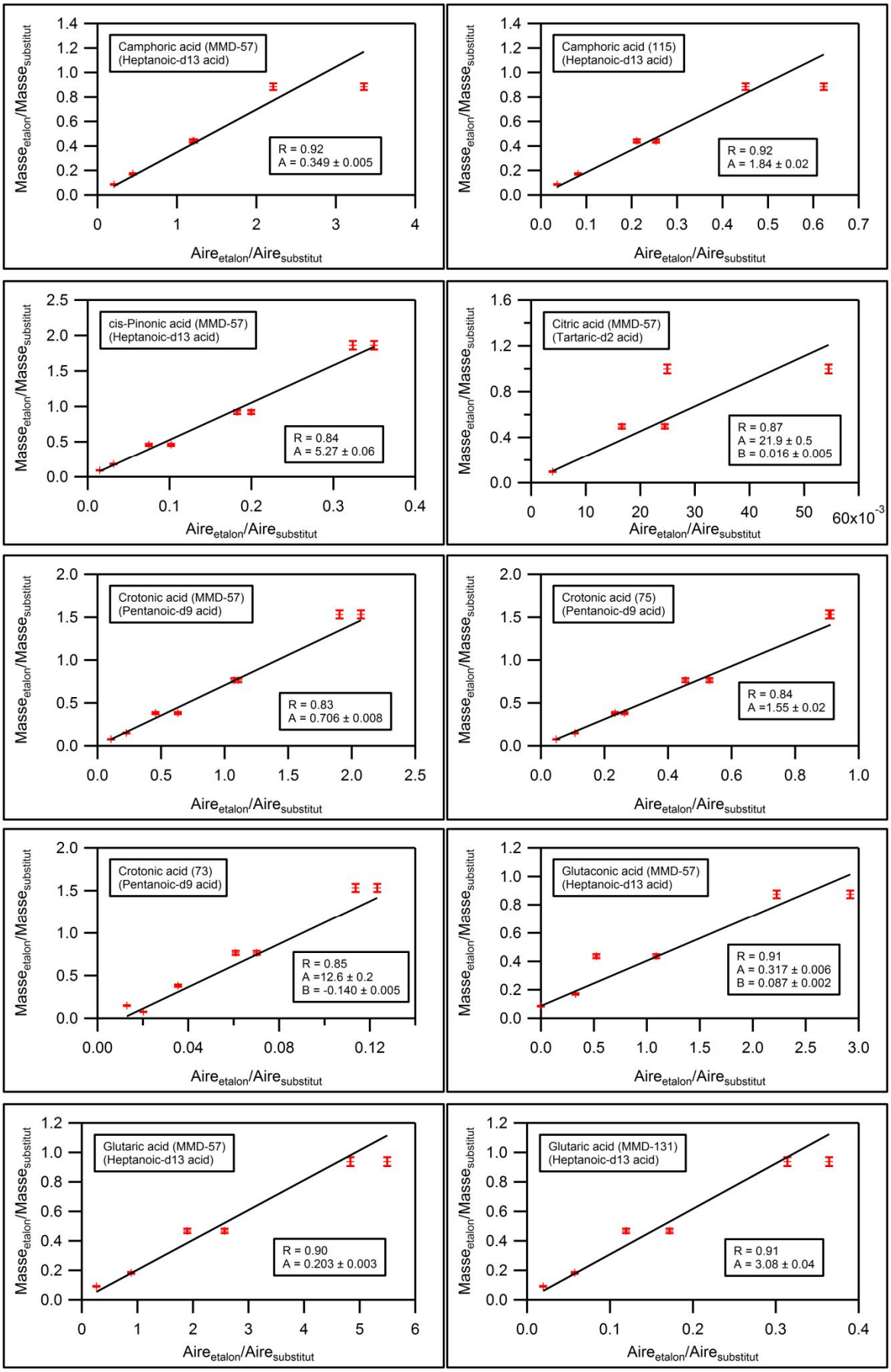
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe G : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Hydroxylés et Acides Carboxyliques – Tubes Tenax TA – Janvier 2015



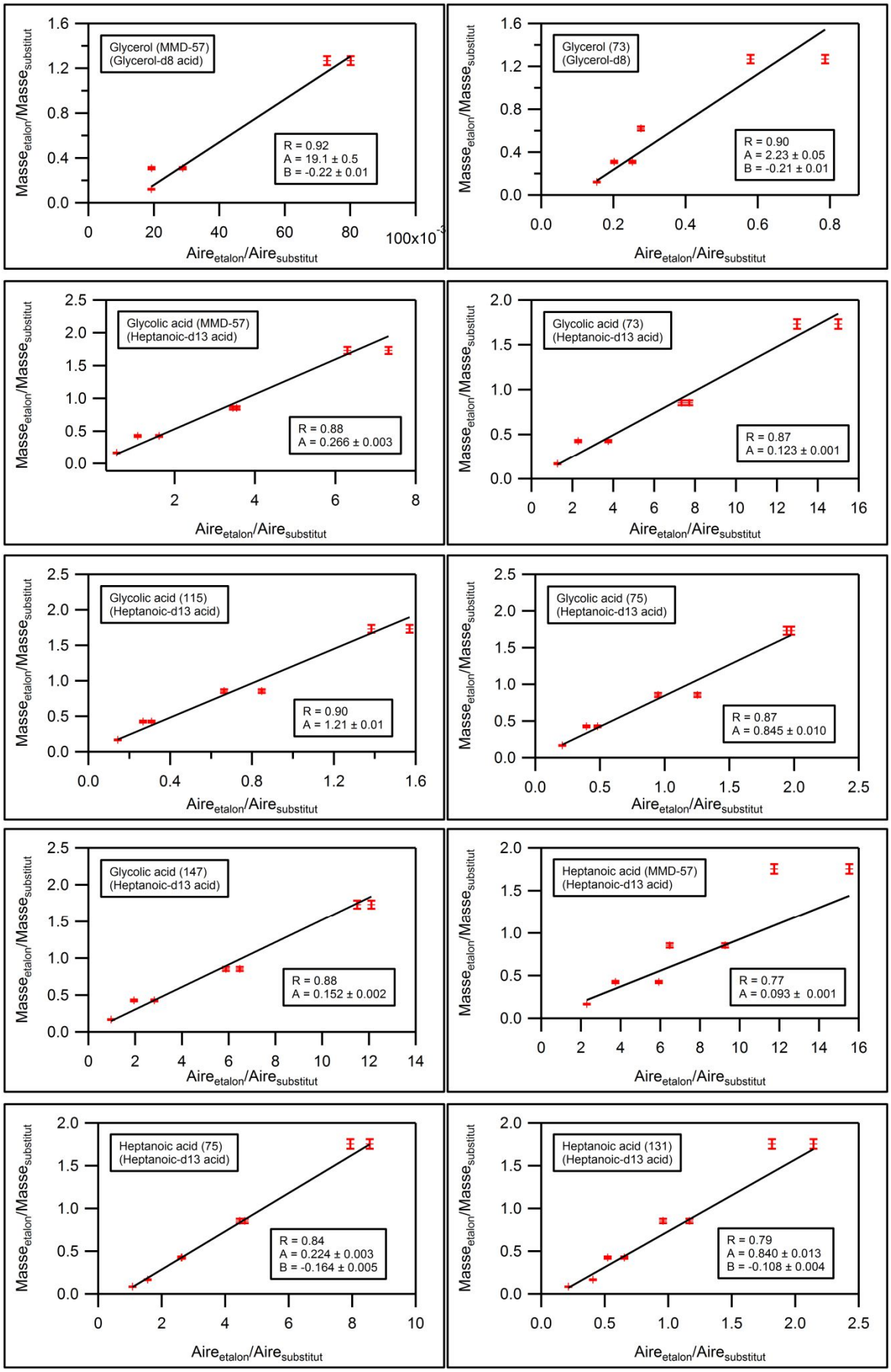
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe G (suite) :



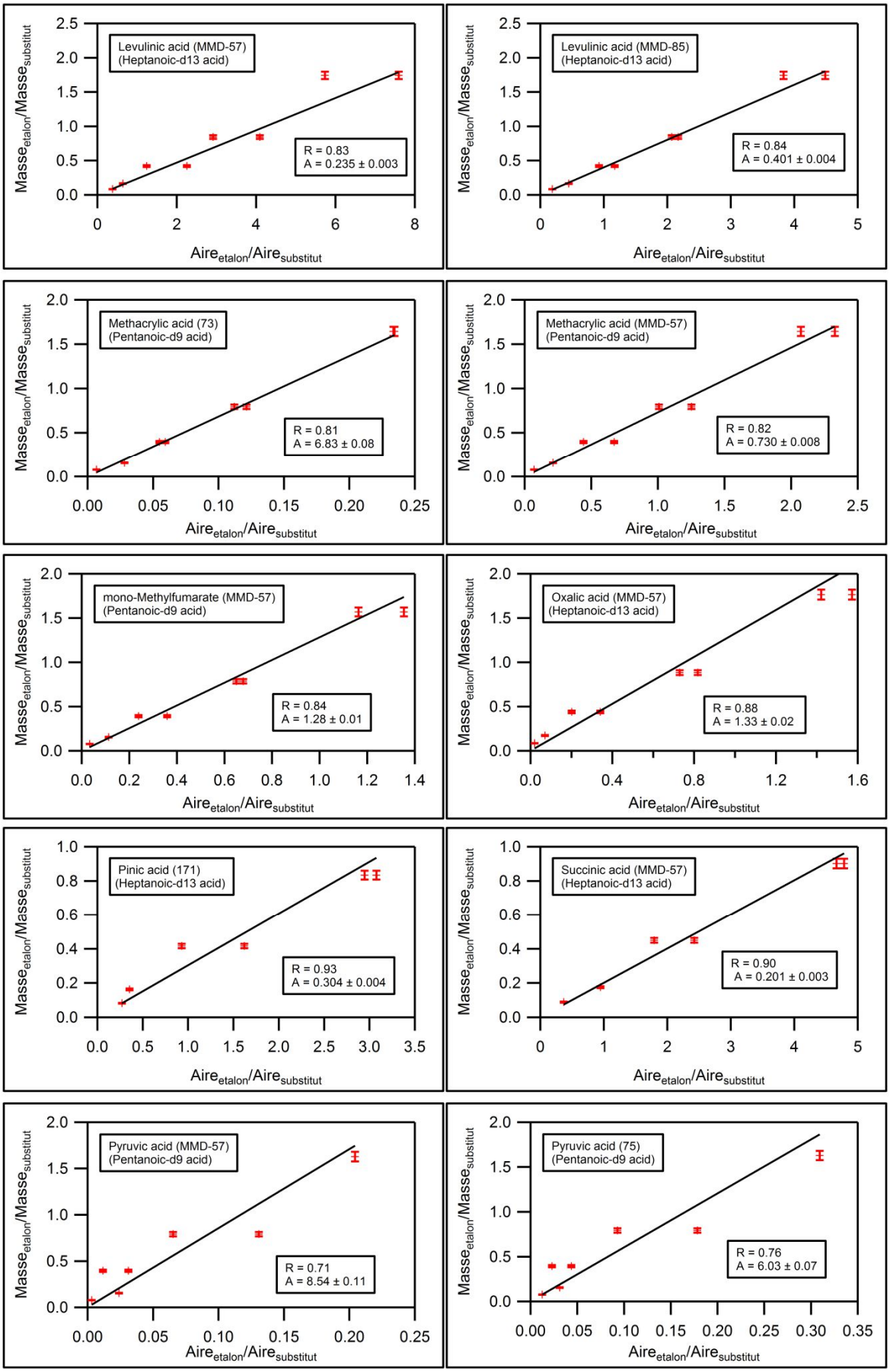
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe G (suite) :



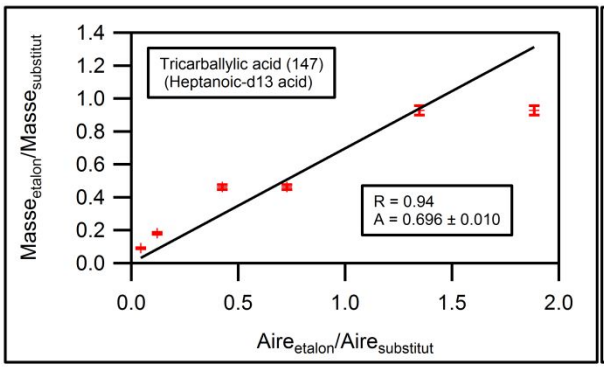
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

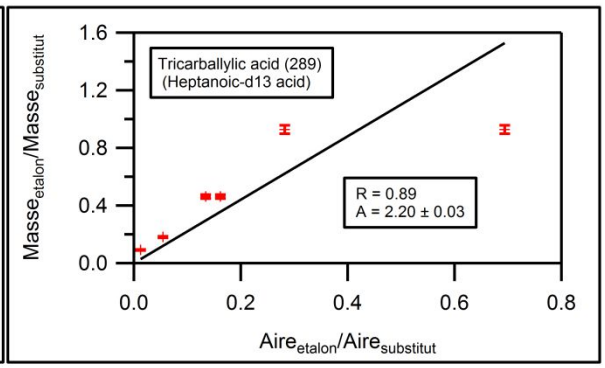
Annexe G (suite) :

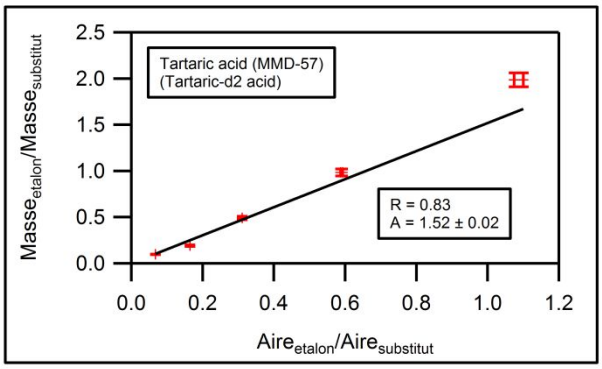


Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe G (suite) :

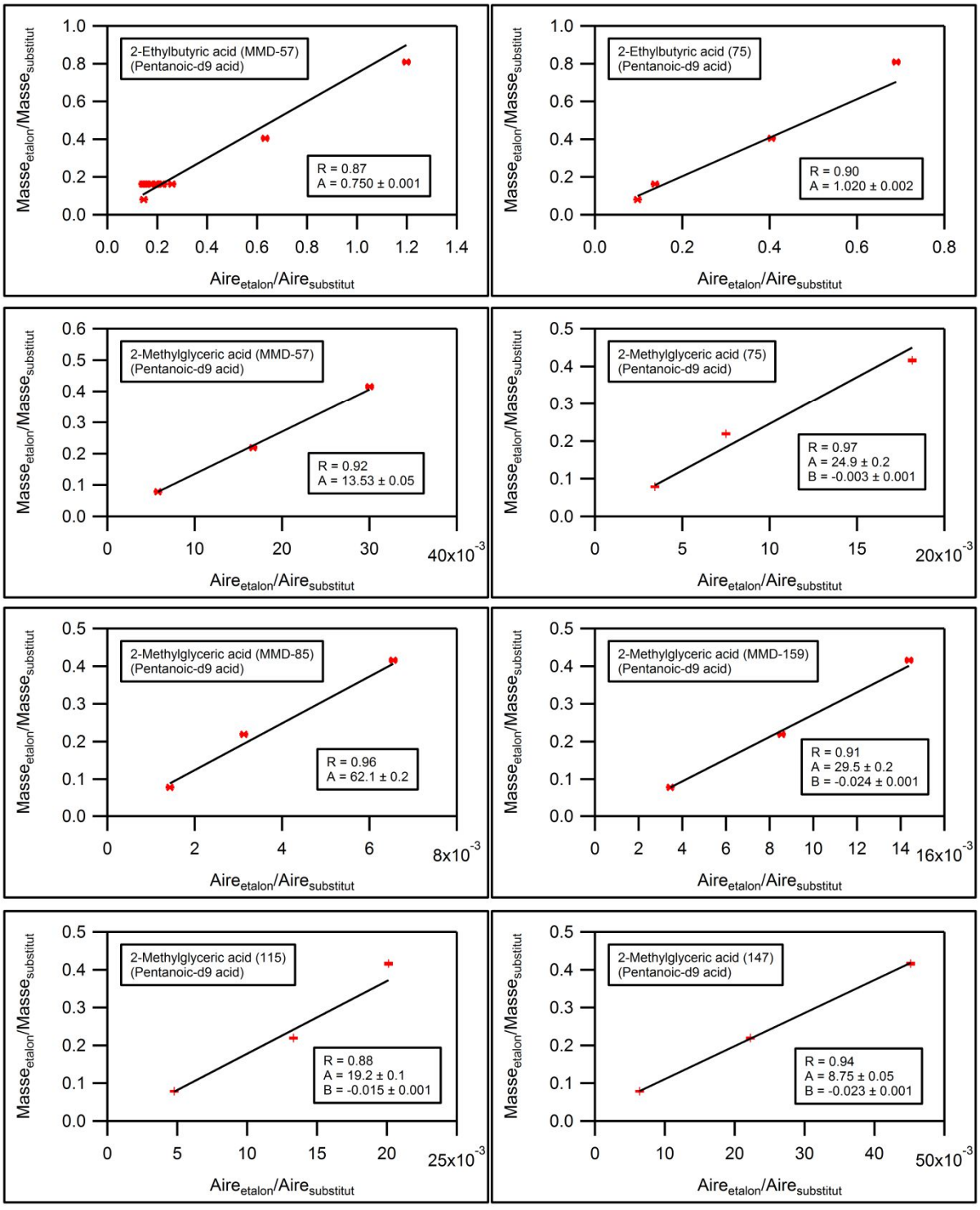






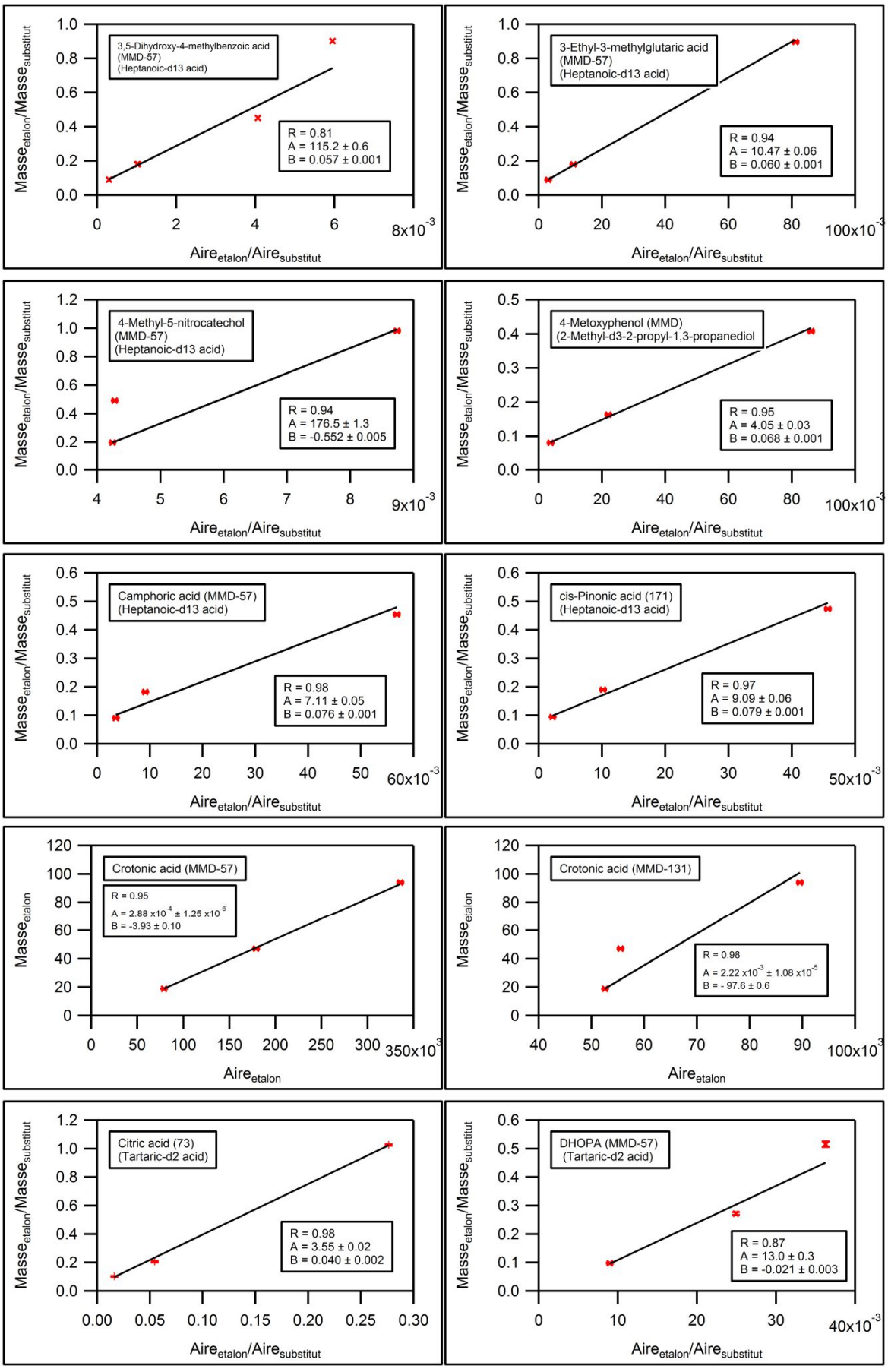
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe H : Droites d'étalonnage pour la quantification des échantillons ChArMEx – Composés Hydroxylés et Acides Carboxyliques – Filtres Téflon Quartz



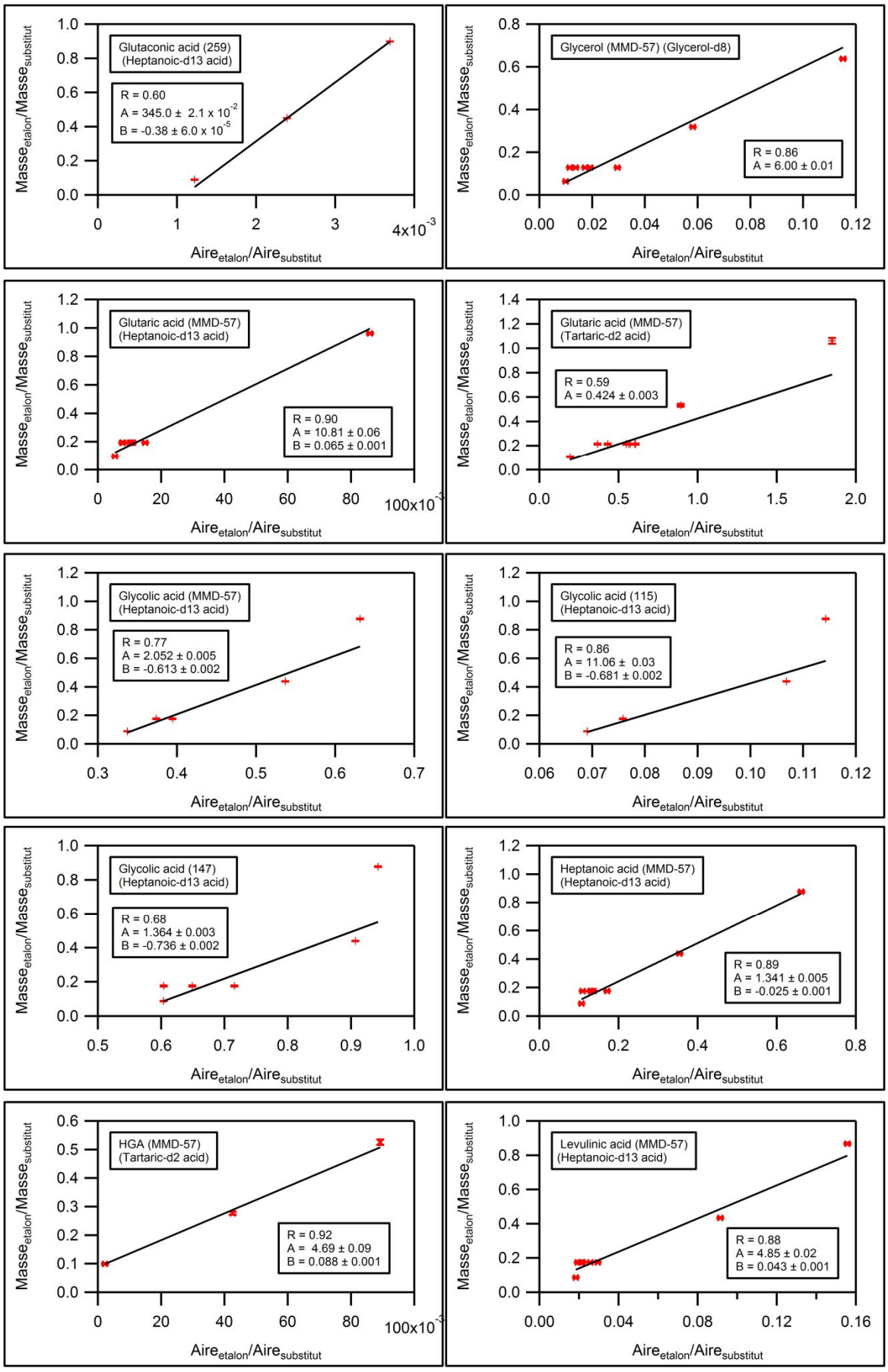
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe H (suite) :



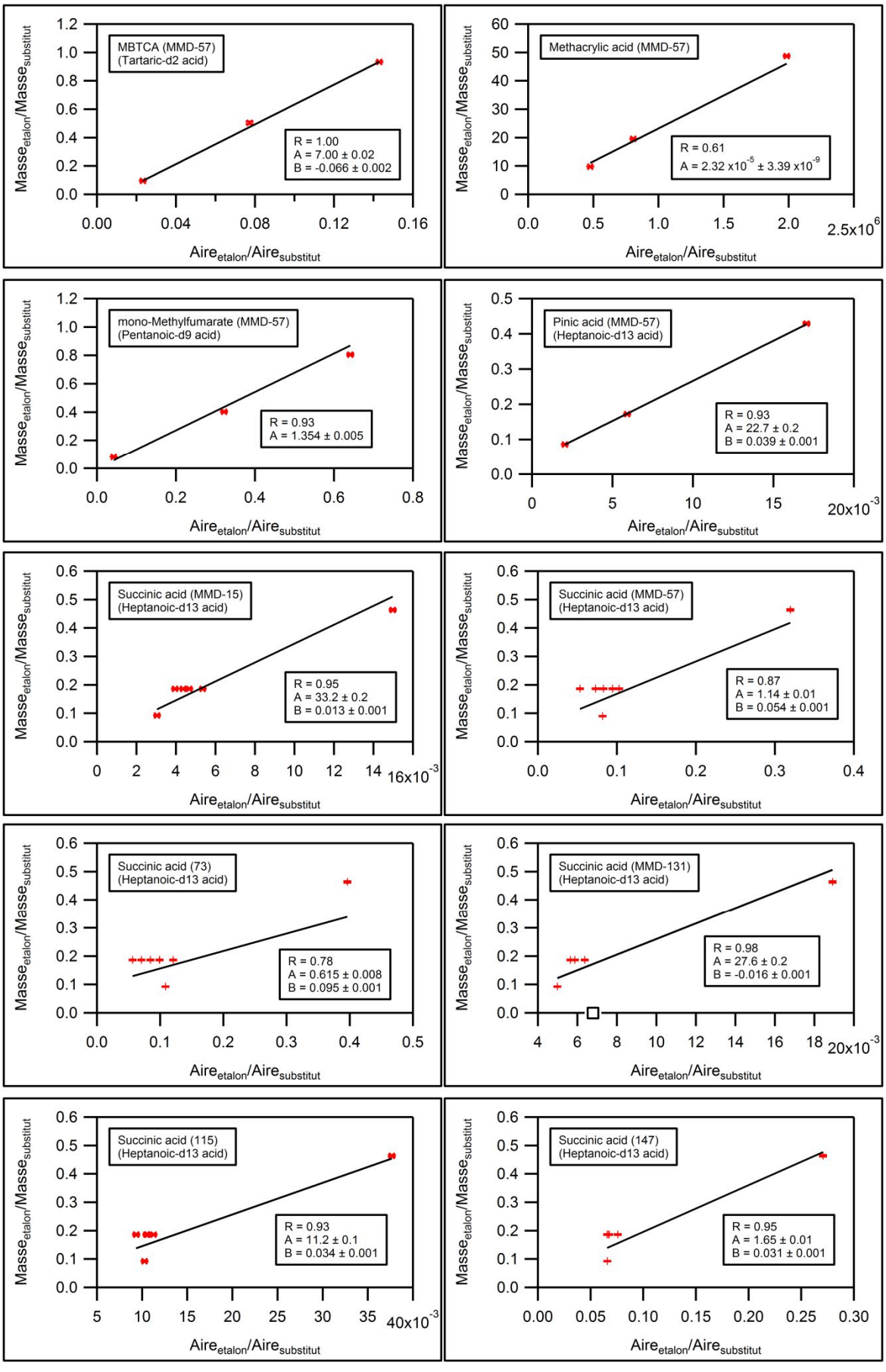
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe H (suite) :



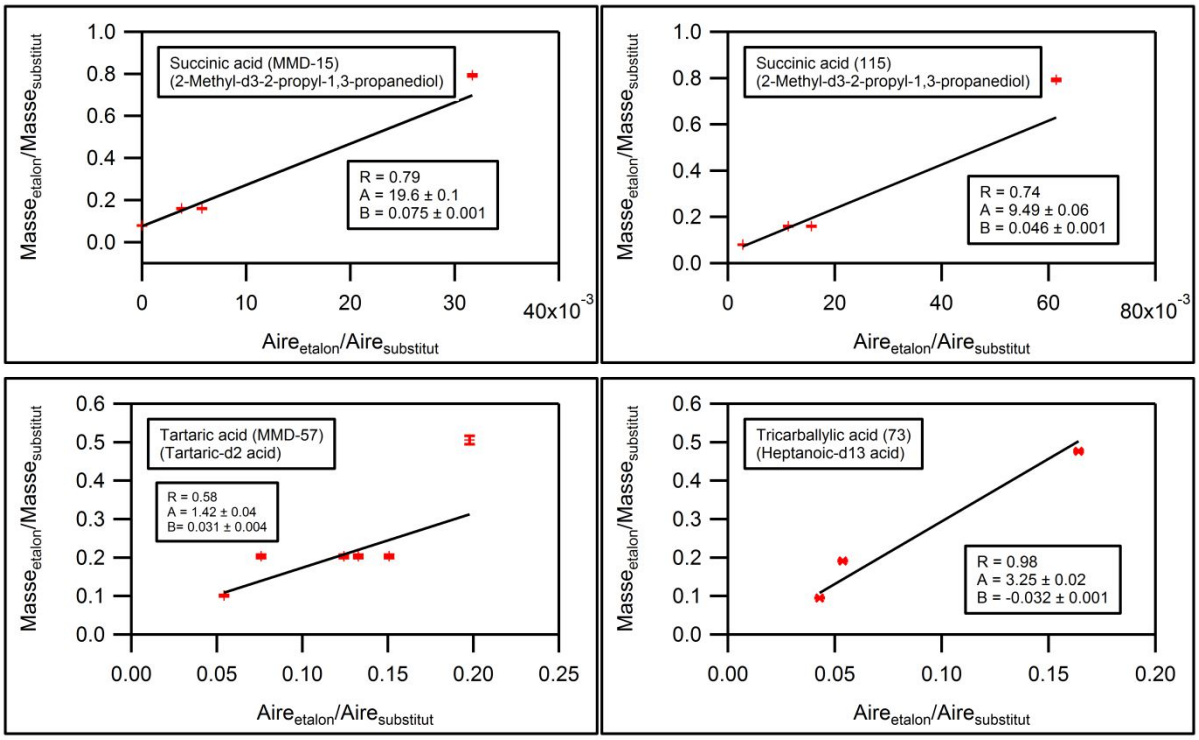
Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe H (suite) :



Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Annexe H (suite) :



Les erreurs indiquées pour A (coefficient directeur) et B (ordonnée à l'origine) correspondent à une fois l'écart-type calculé par le logiciel Igor Pro.

Paramètres des droites de calibration établies pour une série de composés carbonylés par analyse TD-GC/MS sur cartouches Tenax TA pré-imprégnées en PFBHA. (*) Pour un volume de prélèvement de 30 L.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/tube	ng/m³ (*)
Aldéhydes							
2-Éthylbutanal	181	$3,6 \times 10^{-2}$ (± $1,0 \times 10^{-3}$)	$-2,3 \times 10^{-1}$ (± $1,6 \times 10^{-2}$)	0,73	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,1	5
	43	$1,1 \times 10^{-1}$ (± $2,3 \times 10^{-3}$)	$-1,1 \times 10^{-1}$ (± $1,4 \times 10^{-2}$)	0,75	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,2	8
	MMD – 56	$2,1 \times 10^{-1}$ (± $6,9 \times 10^{-3}$)	$-2,1 \times 10^{-2}$ (± $1,2 \times 10^{-2}$)	0,76	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,2	7
3-Méthyl-2-buténal	181	$3,9 \times 10^{-2}$ (± $1,1 \times 10^{-3}$)	$-8,1 \times 10^{-2}$ (± $1,4 \times 10^{-2}$)	0,71	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	1	27
	MMD	$5,0 \times 10^{-1}$ (± $1,4 \times 10^{-2}$)	$-6,3 \times 10^{-2}$ (± $1,4 \times 10^{-2}$)	0,71	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,3	9
	MMD – 15	$2,1 \times 10^{-1}$ (± $4,6 \times 10^{-3}$)	$-6,2 \times 10^{-2}$ (± $1,4 \times 10^{-2}$)	0,72	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,3	9
	MMD – 181	$3,1 \times 10^{-1}$ (± $9,2 \times 10^{-3}$)	$-8,8 \times 10^{-2}$ (± $1,4 \times 10^{-2}$)	0,71	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,3	9
	MMD	$9,7 \times 10^{-1}$ (± $2,7 \times 10^{-2}$)	/	0,81	Acétophénone-d8	0,1	4
	MMD	$2,2$ (± $3,7 \times 10^{-1}$)	/	0,91	Benzaldéhyde-d6	0,5	18
Glutaraldéhyde	181	$2,3 \times 10^{-2}$ (± $5,9 \times 10^{-4}$)	/	0,76	2,3-Butanedione-d6	0,2	5
Méthacroléine	181	$1,4 \times 10^{-1}$ (± $4,9 \times 10^{-3}$)	$-5,8 \times 10^{-2}$ (± $7,3 \times 10^{-3}$)	0,64	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	2	61
	MMD	$2,3$ (± $9,8 \times 10^{-2}$)	$-1,1 \times 10^{-1}$ (± $9,8 \times 10^{-3}$)	0,64	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	1	25
	MMD – 181	$1,6$ (± $7,3 \times 10^{-2}$)	$-1,0 \times 10^{-1}$ (± $9,8 \times 10^{-3}$)	0,64	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	1	37
Pentanal Gamme 5 ng à 50 ng	181	$2,8 \times 10^{-2}$ (± $6,4 \times 10^{-4}$)	/	0,89	Butyraldéhyde-d8	0,3	11
	41	$1,6 \times 10^{-1}$ (± $7,3 \times 10^{-3}$)	$-2,1 \times 10^{-2}$ (± $7,3 \times 10^{-3}$)	0,84	Butyraldéhyde-d8	1	22
	MMD – 42	$1,8 \times 10^{-1}$ (± $4,9 \times 10^{-3}$)	/	0,88	Butyraldéhyde-d8	0,2	5
Pentanal Gamme 25ng à 200 ng	181	$4,5 \times 10^{-2}$ (± $1,6 \times 10^{-3}$)	$-3,1 \times 10^{-1}$ (± $3,9 \times 10^{-2}$)	0,83	Butyraldéhyde-d8	0,3	11
	41	$2,6 \times 10^{-1}$ (± $9,8 \times 10^{-3}$)	$-3,3 \times 10^{-1}$ (± $4,9 \times 10^{-2}$)	0,83	Butyraldéhyde-d8	1	22
	MMD – 42	$2,8 \times 10^{-1}$ (± $9,8 \times 10^{-3}$)	$-2,6 \times 10^{-1}$ (± $4,9 \times 10^{-2}$)	0,87	Butyraldéhyde-d8	0,2	6
Pentanal	181	$4,7 \times 10^{-2}$ (± $1,1 \times 10^{-3}$)	/	0,81	Acétophénone-d8	0,3	11
	181	$1,1 \times 10^{-1}$ (± $2,4 \times 10^{-3}$)	/	0,92	Benzaldéhyde-d6	0,3	11
Di-Aldéhyde							
Glyoxal	MMD	$1,7$ (± $4,9 \times 10^{-3}$)	/	0,80	2,3-Butanedione-d6	0,1	2

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Paramètres des droites de calibration établies pour une série de composés carbonylés par analyse TD-GC/MS sur cartouches Tenax TA pré-imprégnées en PFBHA. (*) Pour un volume de prélèvement de 30 L.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/tube	ng/m³ (*)
Cétones							
2-Butanone	181	1,4 x10^{-1} (± 4,9 x10^{-3})	-1,1 x10^{-1} (± 9,8 x10^{-3})	0,76	Acétophénone-d8	3	88
	MMD	5,1 (± 1,7 x10^{-1})	-4,4 x10^{-2} (± 7,3 x10^{-3})	0,78	Acétophénone-d8	3	90
	181	1,8 x10^{-1} (± 7,3 x10^{-3})	-9,6 x10^{-2} (± 7,3 x10^{-3})	0,66	2-Hexanone-d5	0,5	15
	MMD	6,9 (± 2,4 x10^{-1})	-4,1 x10^{-2} (± 4,9 x10^{-3})	0,66	2-Hexanone-d5	0,5	15
	MMD – 181	3,4 (± 1,2 x10^{-1})	-6,1 x10^{-2} (± 4,9 x10^{-3})	0,68	2-Hexanone-d5	3	88
2-Hexanone	181	2,8 x10^{-1} (± 7,3 x10^{-3})	/	0,78	2-Hexanone-d5	0,5	18
	72	9,9 x10^{-1} (± 3,9 x10^{-2})	-2,6 x10^{-2} (± 4,9 x10^{-3})	0,89	2-Hexanone-d5	0,2	6
	MMD – 42	1,6 (± 2,4 x10^{-2})	-4,6 x10^{-2} (± 4,9 x10^{-3})	0,75	2-Hexanone-d5	0,3	10
3-Buten-2-one (Méthyl Vinyl Cétone = MVK)	181	1,9 (± 4,9 x10^{-2})	/	0,74	2-Hexanone-d5	1	48
	MMD	17 (± 7,3 x10^{-1})	-1,0 x10^{-1} (± 1,5 x10^{-2})	0,70	2-Hexanone-d5	1	42
	MMD – H	14 (± 4,9 x10^{-1})	-7,6 x10^{-2} (± 1,5 x10^{-2})	0,70	2-Hexanone-d5	0,5	16
4-Heptanone	MMD – 181	3,1 (± 7,3 x10^{-2})	/	0,85	2-Hexanone-d5	0,4	14
Camphre non D	M – 42	230 (± 5)	/	0,70	Pentadécane-d32	2	57
Nopinone	MMD – 43	5,1 (± 1,7 x10^{-1})	/	0,61	2-Hexanone-d5	1	25
Di-Cétones							
3-Méthyl-2,4-pentanedione	MMD – 197	3,7 x10^{-1} (± 7,3 x10^{-3})	/	0,86	2,3-Butanedione-d6	0,2	6
2,3-Butanedione (=Diméthylglyoxal)	181	3,3 x10^{-2} (± 1,3 x10^{-3})	-2,4 x10^{-2} (± 7,3 x10^{-3})	0,84	2,3-Butanedione-d6	0,2	5
	MMD – 197	6,5 x10^{-1} (± 2,7 x10^{-2})	-3,7 x10^{-2} (± 7,3 x10^{-3})	0,81	2,3-Butanedione-d6	1	21
Céto-Aldéhydes							
4-Oxopentanal	MMD – 181	4,7 (± 2,2 x10^{-1})	-2,9 x10^{-1} (± 4,4 x10^{-2})	0,78	2,3-Butanedione-d6	1	32
Méthylglyoxal	MMD – 197	3,6 x10^{-1} (± 1,5 x10^{-2})	-3,8 x10^{-1} (± 4,9 x10^{-2})	0,76	2,3-Butanedione-d6	0,1	3

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Annexe J : Paramètres des droites de calibration pour les composés carbonylés en phase particulaire

Paramètres des droites de calibration établies pour une série de composés carbonylés sur filtres Quartz par analyse TD-GC/MS avec une étape de dérivatisation à la PFBHA. (*) Pour un volume de prélèvement de 5 m³.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/filtre	ng/m³ (*)
Aldéhydes							
2-Éthylbutanal	181	1,2 (± 4,9 x10⁻²)	-2,4 x10⁻¹ (± 1,5 x10⁻²)	0,74	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,1	0,02
	43	4,8 (± 2,0 x10⁻¹)	-1,0 x10⁻¹ (± 9,8 x10⁻³)	0,76	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,4	0,1
	MMD – 56	8,6 (± 6,9 x10⁻²)	/	0,75	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,2	0,04
	43	8,1 x10⁻¹ (± 2,3 x10⁻²)	-1,8 x10⁻¹ (± 1,4 x10⁻²)	0,75	2-Hexanone-d5	0,4	0,1
3-Méthyl-2-buténal	181	1,5 (± 2,3 x10⁻²)	/	0,78	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	1	0,1
	MMD – 181	15 (± 3 x10⁻¹)	/	0,74	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	1	0,1
Méthacroléine	181	2,4 (± 4,9 x10⁻²)	/	0,78	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	1	0,1
	MMD	38 (± 2)	-2,7 x10⁻² (± 7,3 x10⁻³)	0,81	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	0,3	0,1
	MMD – 181	30 (± 1)	-3,0 x10⁻² (± 7,3 x10⁻³)	0,77	3-Méthylbutyraldéhyde-d2	1	0,1
Pentanal	181	1,5 (± 4,5 x10⁻³)	-7,8 x10⁻² (± 6,7 x10⁻³)	0,68	Butyraldéhyde-d8	0,4	0,1
	MMD – 42	9,3 (± 2,5 x10⁻¹)	-6,2 x10⁻² (± 6,7 x10⁻³)	0,70	Butyraldéhyde-d8	0,1	0,01
	181	9,2 x10⁻² (± 4,2 x10⁻³)	-1,5 x10⁻¹ (± 4,9 x10⁻²)	0,71	Benzaldéhyde-d8	0,4	0,1
	181	1,7 x10⁻¹ (± 4,6 x10⁻³)	6,3 x10⁻² (± 6,9 x10⁻³)	0,75	2-Hexanone-d5	0,4	0,1
Cétones							
2-Butanone	181	5,5 x10⁻² (± 2,5 x10⁻³)	-1,6 x10⁻¹ (± 2,5 x10⁻²)	0,74	Acétophénone-d8	0,3	0,1
	MMD	1,6 (± 4,9 x10⁻²)	-1,5 x10⁻¹ (± 2,5 x10⁻²)	0,73	Acétophénone-d8	0,2	0,05

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Paramètres des droites de calibration établies pour une série de composés carbonylés sur filtres Quartz par analyse TD-GC/MS avec une étape de dérivatisation à la PFBHA. (*) Pour un volume de prélèvement de 5 m³.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/filtre	ng/m³ (*)
Cétones (suite)							
2-Butanone	181	$2{,}1 \times 10^{-1}$ ($\pm 4{,}9 \times 10^{-3}$)	/	0,65	2-Hexanone-d5	0,3	0,1
	MMD	6,5 ($\pm 1{,}7 \times 10^{-1}$)	/	0,67	2-Hexanone-d5	0,2	0,05
	MMD – 181	3,8 ($\pm 7{,}3 \times 10^{-2}$)	/	0,73	2-Hexanone-d5	0,4	0,1
2-Hexanone	181	$3{,}9 \times 10^{-1}$ ($\pm 1{,}2 \times 10^{-2}$)	$-1{,}2 \times 10^{-1}$ ($\pm 1{,}2 \times 10^{-2}$)	0,77	2-Hexanone-d5	0,4	0,1
	72	1,1 ($\pm 4{,}6 \times 10^{-2}$)	$-1{,}0 \times 10^{-1}$ ($\pm 1{,}2 \times 10^{-2}$)	0,78	2-Hexanone-d5	0,1	0,01
	MMD – 42	1,2 ($\pm 2{,}3 \times 10^{-2}$)	$-6{,}4 \times 10^{-2}$ ($\pm 9{,}2 \times 10^{-3}$)	0,77	2-Hexanone-d5	0,1	0,01
3-Buten-2-one (Méthyl Vinyl Cétone = MVK)	181	$3{,}3 \times 10^{-1}$ ($\pm 8{,}9 \times 10^{-3}$)	$-3{,}2 \times 10^{-2}$ ($\pm 4{,}5 \times 10^{-3}$)	0,70	2-Hexanone-d5	0,3	0,1
	MMD	3,3 ($\pm 9{,}2 \times 10^{-2}$)	$-2{,}0 \times 10^{-2}$ ($\pm 4{,}6 \times 10^{-3}$)	0,70	2-Hexanone-d5	0,2	0,04
4-Heptanone	181	$2{,}1 \times 10^{-1}$ ($\pm 4{,}5 \times 10^{-3}$)	/	0,72	2-Hexanone-d5	1	0,1
	MMD	3,0 ($\pm 4{,}5 \times 10^{-2}$)	/	0,74	2-Hexanone-d5	0,2	0,04
	MMD – 181	1,3 ($\pm 2{,}2 \times 10^{-2}$)	/	0,72	2-Hexanone-d5	0,2	0,03
Camphre non D	M – 42	170 (± 3)	/	0,67	Pentadécane-d32	1	0,1
Nopinone	MMD – 43	21 ($\pm 7{,}3 \times 10^{-1}$)	$-6{,}5 \times 10^{-2}$ ($\pm 7{,}3 \times 10^{-3}$)	0,73	2-Hexanone-d5	1	0,2
Di-Cétone							
2,3-Butanedione (= Diméthylglyoxal)	181	$2{,}9 \times 10^{-2}$ ($\pm 6{,}4 \times 10^{-4}$)	/	0,90	2,3-Butanedione-d6	0,2	0,04
	MMD – 197	$3{,}5 \times 10^{-1}$ ($\pm 9{,}8 \times 10^{-3}$)	/	0,67	2,3-Butanedione-d6	0,4	0,1

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Annexe K : Paramètres des droites de calibration pour les composés hydroxylés et acides carboxyliques en phase gazeuse - Décembre 2014

Paramètres des droites de calibration établies en décembre 2014 pour une série de composés hydroxylés et d'acides carboxyliques par analyse TD-GC/MS sur cartouches Tenax TA pré-imprégnées en MTBSTFA. (*) Pour un volume de prélèvement de 30 L.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/tube	ng/m³ (*)
Alcools							
4-Méthyl-5-nitrocatéchol	MMD – 57	$7{,}0 \times 10^{-1}$ (± $2{,}1 \times 10^{-2}$)	/	0,85	Acide Heptanoïque-d13	1	27
4-Métoxyphénol	MMD – 57	11 (± $2{,}4 \times 10^{-1}$)	/	0,78	Acide Heptanoïque-d13	1	34
Glycérol	73	$8{,}8 \times 10^{-1}$ (± $2{,}8 \times 10^{-2}$)	/	0,92	Glycérol-d8	0,2	6
	MMD – 57	13 (± $2{,}8 \times 10^{-3}$)	$-5{,}0 \times 10^{-2}$ (± $2{,}8 \times 10^{-2}$)	0,88	Glycérol-d8	0,03	1
Acides Carboxyliques							
Acide 2-Éthylbutyrique	115	15 (± $4{,}0 \times 10^{-1}$)	/	0,83	Acide Pentanoïque-d9	1	21
	75	1,4 (± $2{,}4 \times 10^{-2}$)	/	0,82	Acide Pentanoïque-d9	0,4	13
	MMD – 101	9,3 (± $2{,}8 \times 10^{-1}$)	/	0,77	Acide Pentanoïque-d9	0,3	9
	MMD – 57	$8{,}5 \times 10^{-1}$ (± $2{,}0 \times 10^{-2}$)	/	0,78	Acide Pentanoïque-d9	0,03	1
Acide 3-Éthyl-3-méthylglutarique	115	1,5 (± $4{,}7 \times 10^{-2}$)	/	0,89	Acide Heptanoïque-d13	1	33
	MMD – 57	$2{,}8 \times 10^{-1}$ (± $7{,}1 \times 10^{-3}$)	/	0,89	Acide Heptanoïque-d13	0,1	2
Acide Camphorique	115	1,5 (± 4,7 $X10^{-2}$)	/	0,88	Acide Heptanoïque-d13	2	53
	MMD – 57	$3{,}2 \times 10^{-1}$ (± $7{,}1 \times 10^{-3}$)	/	0,90	Acide Heptanoïque-d13	0,1	4
Acide cis-Pinonique	MMD – 57	7,6 (± $2{,}1 \times 10^{-1}$)	/	0,83	Acide Heptanoïque-d13	1	35
Acide Citrique	MMD – 57	15 (± $4{,}7 \times 10^{-1}$)	/	0,85	Acide Tartrique-d2	1	33
Acide Crotonique	73	11 (± $4{,}7 \times 10^{-1}$)	$-2{,}4 \times 10^{-2}$ (± $2{,}0 \times 10^{-3}$)	0,85	Acide Pentanoïque-d9	1	27
	75	1,7 (± $4{,}7 \times 10^{-2}$)	/	0,85	Acide Pentanoïque-d9	0,2	6
	MMD – 57	$7{,}6 \times 10^{-1}$ (± $1{,}6 \times 10^{-2}$)	/	0,80	Acide Pentanoïque-d9	0,2	8
Acide Glutaconique	MMD – 57	$4{,}9 \times 10^{-1}$ (± $1{,}5 \times 10^{-2}$)	/	0,95	Acide Heptanoïque-d13	0,2	6
Acide Glutarique	MMD – 131	2,8 (± $1{,}0 \times 10^{-1}$)	/	0,84	Acide Heptanoïque-d13	1	48
	MMD – 57	$2{,}0 \times 10^{-1}$ (± $4{,}7 \times 10^{-3}$)	/	0,91	Acide Heptanoïque-d13	0,1	2

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Paramètres des droites de calibration établies en décembre 2014 pour une série de composés hydroxylés et d'acides carboxyliques par analyse TD-GC/MS sur cartouches Tenax TA pré-imprégnées en MTBSTFA. (*) Pour un volume de prélèvement de 30 L.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/tube	ng/m³ (*)
Acides Carboxyliques (suite)							
Acide Glycolique	115	1,1 (± 3,5 x10^{-2})	1,6 x10^{-2} (± 2,4 x10^{-3})	0,93	Acide Heptanoïque-d13	1	35
	147	1,3 x10^{-1} (± 4,7 x10^{-3})	2,4 x10^{-2} (± 2,4 x10^{-3})	0,92	Acide Heptanoïque-d13	0,1	3
	73	1,1 x10^{-1} (± 2,4 x10^{-3})	/	0,88	Acide Heptanoïque-d13	0,3	10
	75	6,1 x10^{-1} (± 2,1 x10^{-2})	5,4 x10^{-2} (± 2,4 x10^{-3})	0,89	Acide Heptanoïque-d13	2	75
	MMD – 57	2,6 x10^{-1} (± 6,8 x10^{-3})	/	0,89	Acide Heptanoïque-d13	0,1	2
Acide Heptanoïque	131	5,9 x10^{-1} (± 2,6 x10^{-2})	/	0,74	Acide Heptanoïque-d13	0,1	3
	75	1,8 x10^{-1} (± 5,1 x10^{-3})	/	0,90	Acide Heptanoïque-d13	0,04	1
	MMD – 57	9,2 x10^{-2} (± 2,6 x10^{-3})	/	0,81	Acide Heptanoïque-d13	0,01	0,3
Acide Lévulinique	MMD – 57	2,4 x10^{-1} (± 7,1 x10^{-3})	/	0,77	Acide Heptanoïque-d13	0,05	2
	MMD – 85	3,8 x10^{-1} (± 9,5 x10^{-3})	/	0,81	Acide Heptanoïque-d13	0,1	2
Acide Méthacrylique	73	4,5 (± 8,8 x10^{-2})	/	0,77	Acide Pentanoïque-d9	1	34
	MMD – 57	6,2 x10^{-1} (± 1,7 x10^{-2})	/	0,80	Acide Pentanoïque-d9	0,03	1
Acide Oxalique	MMD – 57	2,1 (± 7,3 x10^{-2})	/	0,89	Acide Heptanoïque-d13	1	22
Acide Pinique	171	3,1 x10^{-1} (± 1,0 x10^{-2})	/	0,92	Acide Heptanoïque-d13	0,1	4
Acide Pyruvique	75	10 (± 5,1 x10^{-1})	-1,4 x10^{-1} (± 2,6 x10^{-2})	0,75	Acide Pentanoïque-d9	0,5	18
	MMD – 57	18 (± 5,1 x10^{-1})	/	0,89	Acide Pentanoïque-d9	1	43
Acide Succinique	MMD – 57	2,2 x10^{-1} (± 4,7 x10^{-3})	/	0,90	Acide Heptanoïque-d13	0,02	1
Acide Tartrique	MMD – 57	1,6 (± 7,7 x10^{-2})	/	0,86	Acide Tartrique-d2	2	70
Acide Tricarballylique	147	5,7 x10^{-1} (± 1,7 x10^{-2})	/	0,92	Acide Heptanoïque-d13	2	59
	289	1,2 (± 2,4 x10^{-2})	/	0,93	Acide Heptanoïque-d13	1	22
Ester d'Acide							
mono-Méthyl fumarate	MMD – 57	1,9 (± 4,5 x10^{-2})	/	0,78	Acide Pentanoïque-d9	0,1	3

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Annexe L : Paramètres des droites de calibration pour les composés hydroxylés et acides carboxyliques en phase gazeuse - Janvier 2015

Paramètres des droites de calibration établies en janvier 2015 pour une série de composés hydroxylés et d'acides carboxyliques par analyse TD-GC/MS sur cartouches Tenax TA pré-imprégnées en MTBSTFA. (*) Pour un volume de prélèvement de 30 L.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/tube	ng/m³ (*)
Alcools							
4-Méthyl-5-nitrocatéchol	MMD – 57	$6{,}8 \times 10^{-1}$ ($\pm 2{,}2 \times 10^{-2}$)	/	0,83	Acide Heptanoïque-d13	2	66
4-Métoxyphénol	MMD – 57	13 ($\pm 5{,}6 \times 10^{-1}$)	/	0,86	Acide Heptanoïque-d13	0,2	6
Glycérol	73	$2{,}2$ ($\pm 1{,}4 \times 10^{-1}$)	$-2{,}1 \times 10^{-1}$ ($\pm 2{,}8 \times 10^{-2}$)	0,90	Glycérol-d8	0,2	8
	MMD – 57	19 ($\pm 1{,}6$)	$-2{,}2 \times 10^{-1}$ ($\pm 3{,}2 \times 10^{-2}$)	0,92	Glycérol-d8	0,1	2
Acides Carboxyliques							
Acide 2-Éthylbutyrique	115	11 ($\pm 2{,}4 \times 10^{-1}$)	/	0,81	Acide Pentanoïque-d9	0,3	10
	75	$1{,}2$ ($\pm 2{,}4 \times 10^{-2}$)	/	0,79	Acide Pentanoïque-d9	0,2	8
	MMD – 101	11 ($\pm 2{,}4 \times 10^{-1}$)	/	0,72	Acide Pentanoïque-d9	0,4	15
	MMD – 57	$8{,}0 \times 10^{-1}$ ($\pm 2{,}2 \times 10^{-2}$)	/	0,81	Acide Pentanoïque-d9	0,02	0,5
Acide 3-Éthyl-3-méthylglutarique	115	$1{,}7$ ($\pm 5{,}6 \times 10^{-2}$)	/	0,92	Acide Heptanoïque-d13	1	20
	MMD – 57	$3{,}0 \times 10^{-1}$ ($\pm 1{,}1 \times 10^{-2}$)	/	0,93	Acide Heptanoïque-d13	0,03	1
Acide Camphorique	115	$1{,}8$ ($\pm 5{,}6 \times 10^{-2}$)	/	0,92	Acide Heptanoïque-d13	1	23
	MMD – 57	$3{,}5 \times 10^{-1}$ ($\pm 1{,}4 \times 10^{-2}$)	/	0,92	Acide Heptanoïque-d13	0,03	1
Acide cis-Pinonique	MMD – 57	$5{,}3$ ($\pm 1{,}5 \times 10^{-1}$)	/	0,84	Acide Heptanoïque-d13	1	24
Acide Citrique	MMD – 57	22 (± 2)	$1{,}6 \times 10^{-2}$ ($\pm 2{,}9 \times 10^{-2}$)	0,87	Acide Tartrique-d2	0,4	14
Acide Crotonique	73	13 ($\pm 4{,}9 \times 10^{-1}$)	$-1{,}4 \times 10^{-1}$ ($\pm 1{,}2 \times 10^{-2}$)	0,85	Acide Pentanoïque-d9	1	34
	75	$1{,}6$ ($\pm 4{,}9 \times 10^{-2}$)	/	0,84	Acide Pentanoïque-d9	2	52
	MMD – 57	$7{,}1 \times 10^{-1}$ ($\pm 2{,}0 \times 10^{-2}$)	/	0,83	Acide Pentanoïque-d9	0,1	4
Acide Glutaconique	MMD – 57	$3{,}2 \times 10^{-1}$ ($\pm 1{,}7 \times 10^{-2}$)	$8{,}7 \times 10^{-2}$ ($\pm 5{,}6 \times 10^{-3}$)	0,91	Acide Heptanoïque-d13	3	97
Acide Glutarique	MMD – 131	$3{,}1$ ($\pm 1{,}1 \times 10^{-1}$)	/	0,91	Acide Heptanoïque-d13	0,4	14
	MMD – 57	$2{,}0 \times 10^{-1}$ ($\pm 8{,}3 \times 10^{-3}$)	/	0,90	Acide Heptanoïque-d13	0,03	1

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Paramètres des droites de calibration établies en janvier 2015 pour une série de composés hydroxylés et d'acides carboxyliques par analyse TD-GC/MS sur cartouches Tenax TA pré-imprégnées en MTBSTFA. (*) Pour un volume de prélèvement de 30 L.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/tube	ng/m^3 (*)
Acides Carboxyliques (suite)							
Acide Glycolique	115	1,2 (± 2,6 x10^{-2})	/	0,90	Acide Heptanoïque-d13	0,2	5
	147	1,5 x10^{-1} (± 5,1 x10^{-3})	/	0,88	Acide Heptanoïque-d13	0,04	1
	73	1,2 x10^{-1} (± 2,6 x10^{-3})	/	0,87	Acide Heptanoïque-d13	0,03	1
	75	8,5 x10^{-1} (± 2,6 x10^{-2})	/	0,87	Acide Heptanoïque-d13	0,3	10
	MMD – 57	2,7 x10^{-1} (± 7,7 x10^{-3})	/	0,88	Acide Heptanoïque-d13	0,01	0,2
Acide Heptanoïque	131	8,4 x10^{-1} (± 3,2 x10^{-2})	-1,1 x10^{-1} (± 9,8 x10^{-3})	0,79	Acide Heptanoïque-d13	0,03	1
	75	2,2 x10^{-1} (± 7,3 x10^{-3})	-1,6 x10^{-1} (± 1,2 x10^{-2})	0,84	Acide Heptanoïque-d13	0,1	3
	MMD – 57	9,3 x10^{-2} (± 2,6 x10^{-3})	/	0,77	Acide Heptanoïque-d13	0,01	0,4
Acide Lévulinique	MMD – 57	2,4 x10^{-1} (± 7,3 x10^{-3})	/	0,83	Acide Heptanoïque-d13	0,02	1
	MMD – 85	4,0 x10^{-1} (± 9,8 x10^{-3})	/	0,84	Acide Heptanoïque-d13	0,1	2
Acide Méthacrylique	73	6,8 (± 2,0 x10^{-1})	/	0,81	Acide Pentanoïque-d9	0,1	5
	MMD – 57	7,3 x10^{-1} (± 2,0 x10^{-2})	/	0,82	Acide Pentanoïque-d9	0,02	0,5
Acide Oxalique	MMD – 57	1,3 (± 4,9 x10^{-2})	/	0,88	Acide Heptanoïque-d13	0,3	9
Acide Pinique	171	3,0 x10^{-1} (± 1,1 x10^{-2})	/	0,93	Acide Heptanoïque-d13	0,1	2
Acide Pyruvique	75	6,0 (± 1,7 x10^{-1})	/	0,76	Acide Pentanoïque-d9	2	49
	MMD – 57	8,5 (± 2,7 x10^{-1})	/	0,71	Acide Pentanoïque-d9	0,2	7
Acide Succinique	MMD – 57	2,0 x10^{-1} (± 8,3 x10^{-3})	/	0,90	Acide Heptanoïque-d13	0,02	1
Acide Tartrique	MMD – 57	1,5 (± 5,1 x10^{-2})	/	0,83	Acide Tartrique-d2	0,1	3
Acide Tricarballylique	147	7,0 x10^{-1} (± 2,8 x10^{-2})	/	0,94	Acide Heptanoïque-d13	1	47
	289	2,2 (± 8,3 x10^{-2})	/	0,89	Acide Heptanoïque-d13	1	29
Ester d'Acide							
mono-Méthyl fumarate	MMD – 57	1,3 (± 2,4 x10^{-2})	/	0,84	Acide Pentanoïque-d9	0,05	2

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Annexe M : Paramètres des droites de calibration pour les composés hydroxylés et acides carboxyliques en phase particulaire

Paramètres des droites de calibration établies pour une série de composés hydroxylés et d'acides carboxyliques sur filtre Téflon Quartz par analyse TD-GC/MS avec une étape de dérivatisation à la MTBSTFA. (*) Pour un volume de prélèvement de 5 m³.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/filtre	ng/m³ (*)
Alcools							
4-Méthyl-5-nitrocatéchol	MMD – 57	177 (± 17)	-5,5 x10^{-1} (± 6,4 x10^{-2})	0,94	Acide Heptanoïque-d13	16	3
4-Métoxyphénol	MMD	4,1 (± 3,8 x10^{-1})	6,8 x10^{-2} (± 1,3 x10^{-2})	0,95	2-Méthyl-d3-2-propyl-1,3-propanediol	0,2	0,03
Glycérol	MMD – 57	6,0 (± 2,4 x10^{-2})	/	0,86	Glycérol-d8	0,4	0,1
Acides carboxyliques							
Acide 2-Éthylbutyrique	75	1,0 (± 8,6 x10^{-3})	/	0,90	Acide Pentanoïque-d9	0,5	0,1
	MMD – 57	7,5 x10^{-1} (± 2,2 x10^{-3})	/	0,87	Acide Pentanoïque-d9	0,03	0,01
Acide 2-Méthylglycérique	115	19 (± 1,3)	- 1,5 x10^{-2} (± 1,3 x10^{-2})	0,88	Acide Pentanoïque-d9	0,5	0,1
	147	8,8 (± 6,4 x10^{-1})	- 2,3 x10^{-2} (± 1,3 x10^{-2})	0,94	Acide Pentanoïque-d9	0,1	0,03
	75	25 (± 3)	- 3,0 x10^{-3} (± 1,3 x10^{-2})	0,97	Acide Pentanoïque-d9	0,5	0,1
	MMD – 159	30 (± 3)	- 2,4 x10^{-2} (± 1,3 x10^{-2})	0,91	Acide Pentanoïque-d9	0,4	0,1
	MMD – 57	14 (± 6,4 x10^{-1})	/	0,92	Acide Pentanoïque-d9	0,4	0,1
	MMD – 85	62 (± 3)	/	0,96	Acide Pentanoïque-d9	1	0,2
Acide 3,5-Dihydroxy-4-méthylbenzoïque	MMD – 57	115 (± 2)	5,7 x10^{-2} (± 3,2 x10^{-3})	0,81	Acide Heptanoïque-d13	5	1
Acide 3-Éthyl-3-méthylglutarique	MMD – 57	10 (± 7,6 x10^{-1})	6,0 x10^{-2} (± 1,3 x10^{-2})	0,94	Acide Heptanoïque-d13	1	0,2
Acide Camphorique	MMD – 57	7,1 (± 6,4 x10^{-1})	7,6 x10^{-2} (± 1,3 x10^{-2})	0,98	Acide Heptanoïque-d13	1	0,2
Acide cis-Pinonique	171	9,1 (± 7,6 x10^{-1})	7,9 x10^{-2} (± 1,3 x10^{-2})	0,97	Acide Heptanoïque-d13	1	0,2
Acide Citrique	73	3,6 (± 2,5 x10^{-1})	4,0 x10^{-2} (± 2,5 x10^{-2})	0,98	Acide Tartrique-d2	2	0,4
Acide Crotonique	MMD – 131	2,2 x10^{-2} (± 1,4 x10^{-4})	-98 (± 8)	0,98	/	0,1	0,01
	MMD – 57	2,9 x10^{-4} (± 1,6 x10^{-5})	-3,9 (± 1,3)	0,95	/	0,04	0,03
Acide 2,3-Dihydroxy-4-oxopentanoïque (=DHOPA)	MMD – 57	13 (± 3,8)	-2,1 x10^{-2} (± 3,8 x10^{-2})	0,87	Acide Tartrique-d2	5	1
Acide Glutaconique	259	345 (± 2,7 x10^{-1})	-3,8 x10^{-1} (± 7,6 x10^{-4})	0,60	Acide Heptanoïque-d13	1	0,1
Acide Glutarique	MMD – 57	11 (± 1,5 x10^{-1})	6,5 x10^{-2} (± 2,4 x10^{-3})	0,90	Acide Heptanoïque-d13	0,1	0,03

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Paramètres des droites de calibration établies pour une série de composés hydroxylés et d'acides carboxyliques sur filtre Téflon Quartz par analyse TD-GC/MS avec une étape de dérivatisation à la MTBSTFA. (*) Pour un volume de prélèvement de 5 m³.

Composé	m/z intégrée	Coefficient directeur (± incertitude sur A)	Ordonnée à l'origine (± incertitude sur B)	R	Substitut	LD	
						ng/filtre	ng/m³ (*)
Acides carboxyliques (suite)							
Acide Glutarique	MMD – 57	$4{,}2 \times 10^{-1}$ (± $6{,}9 \times 10^{-3}$)	/	0,59	Acide Tartrique-d2	0,1	0,03
Acide Glycolique	115	11 (± $1{,}3 \times 10^{-2}$)	$-6{,}8 \times 10^{-1}$ (± $8{,}6 \times 10^{-3}$)	0,86	Acide Heptanoïque-d13	0,1	0,01
	147	1,4 (± $8{,}3 \times 10^{-3}$)	$-7{,}4 \times 10^{-1}$ (± $5{,}6 \times 10^{-3}$)	0,68	Acide Heptanoïque-d13	0,03	0,01
	MMD – 57	2,1 (± $1{,}6 \times 10^{-2}$)	$-6{,}1 \times 10^{-1}$ (± $6{,}4 \times 10^{-3}$)	0,77	Acide Heptanoïque-d13	0,02	0,003
Acide Heptanoïque	MMD – 57	1,3 (± $1{,}2 \times 10^{-2}$)	$-2{,}5 \times 10^{-2}$ (± $2{,}4 \times 10^{-3}$)	0,89	Acide Heptanoïque-d13	0,03	0,01
Acide 3-Hydroxyglutarique (=HGA)	MMD – 57	4,7 (± 1,1)	$8{,}8 \times 10^{-2}$ (± $1{,}3 \times 10^{-2}$)	0,92	Acide Tartrique-d2	3	1
Acide Lévulinique	MMD – 57	4,9 (± $4{,}6 \times 10^{-2}$)	$4{,}3 \times 10^{-2}$ (± $2{,}3 \times 10^{-3}$)	0,88	Acide Heptanoïque-d13	0,2	0,03
Acide 3-Méthyl-1,2,3-tricarboxylique (=MBTCA)	MMD – 57	7,0 (± $2{,}5 \times 10^{-1}$)	$-6{,}6 \times 10^{-2}$ (± $2{,}5 \times 10^{-2}$)	1,00	Acide Tartrique-d2	5	1
Acide Méthacrylique	MMD – 57	$2{,}3 \times 10^{-5}$ (± $4{,}3 \times 10^{-8}$)	/	0,61	/	0,1	0,02
Acide Pinique	MMD – 57	23 (± 2,5)	$3{,}9 \times 10^{-2}$ (± $1{,}3 \times 10^{-2}$)	0,93	Acide Heptanoïque-d13	6	1
Acide Succinique	115	11 (± $2{,}6 \times 10^{-1}$)	$3{,}4 \times 10^{-2}$ (± $2{,}6 \times 10^{-3}$)	0,93	Acide Heptanoïque-d13	0,5	0,1
	147	1,7 (± $2{,}8 \times 10^{-2}$)	$3{,}1 \times 10^{-2}$ (± $2{,}8 \times 10^{-3}$)	0,95	Acide Heptanoïque-d13	0,2	0,1
	73	$6{,}2 \times 10^{-1}$ (± $2{,}2 \times 10^{-2}$)	$9{,}5 \times 10^{-2}$ (± $2{,}4 \times 10^{-3}$)	0,78	Acide Heptanoïque-d13	0,1	0,04
	MMD – 131	28 (± $6{,}4 \times 10^{-1}$)	$-1{,}6 \times 10^{-2}$ (± $3{,}2 \times 10^{-3}$)	0,98	Acide Heptanoïque-d13	0,5	0,02
	MMD – 15	33 (± $5{,}6 \times 10^{-1}$)	$1{,}3 \times 10^{-2}$ (± $2{,}8 \times 10^{-3}$)	0,95	Acide Heptanoïque-d13	0,1	0,1
	MMD – 57	1,1 (± $2{,}6 \times 10^{-2}$)	$5{,}4 \times 10^{-2}$ (± $2{,}6 \times 10^{-3}$)	0,87	Acide Heptanoïque-d13	0,02	0,03
	115	10 (± $2{,}6 \times 10^{-1}$)	$4{,}6 \times 10^{-2}$ (± $4{,}3 \times 10^{-3}$)	0,74	2-Méthyl-d3-2-propyl-1,3-propanediol	0,5	0,03
	MMD – 15	20 (± $4{,}3 \times 10^{-1}$)	$7{,}5 \times 10^{-2}$ (± $4{,}3 \times 10^{-3}$)	0,79	2-Méthyl-d3-2-propyl-1,3-propanediol	0,1	0,004
Acide Tartrique	MMD – 57	1,4 (± $1{,}1 \times 10^{-1}$)	$3{,}1 \times 10^{-2}$ (± $1{,}1 \times 10^{-2}$)	0,58	Acide Tartrique-d2	3	1
Acide Tricarballylique	73	3,3 (± $2{,}5 \times 10^{-1}$)	$-3{,}2 \times 10^{-2}$ (± $1{,}3 \times 10^{-2}$)	0,98	Acide Heptanoïque-d13	13	3
Ester d'Acide							
mono-Méthyl fumarate	MMD – 57	1,4 (± $6{,}4 \times 10^{-2}$)	/	0,93	Acide Pentanoïque-d9	0,3	0,05

Les incertitudes précisées dans les tableaux correspondent aux écarts-types calculés par le logiciel Igor Pro multipliés par le coefficient de Student adéquat.
Les limites de détection indiquées correspondent à des limites instrumentales.

Annexe N : Détermination des incertitudes sur la masse étalon et sur la droite d'étalonnage – Campagne ChArMEx

Les composés utilisés pour les étalonnages ont, pour la plupart, été commandés chez Sigma Aldrich (Saint-Louis, États-Unis). Les étalons deutérés ont, quant à eux, été achetés chez trois fournisseurs différents CDN Isotope (Distributeur Cluzeau Info Lab, Sainte Foy La Grande, France), CIL (Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Tewksbury, États-Unis) et Euriso-top (Saint-Aubin, France). Quelques composés ont également fait l'objet d'une demande de synthèse particulière à savoir les traceurs : la MBTCA, la DHOPA et l'HGA synthétisés par TRC (Toronto Research Chemicals Inc., Toronto, Canada), l'acide 2-méthylglycérique par Tractus Company Limited (Londres, Angleterre) et le 4-oxopentanal par Diverchim SA (Montataire, France).

Une première solution mère de concentration élevée (entre 1 et 10 g/L) pour permettre une meilleure conservation au congélateur, a été réalisée, dans la mesure du possible, pour chaque étalon (étalons externes, substituts, étalon interne).

Pour les étalons externes, deux solutions intermédiaires (première génération) à 200 et 50 ng/µL avec la totalité des étalons ont ensuite été préparées à partir des différentes solutions mères. Les autres solutions (deuxième génération) de la gamme ont alors été réalisées à partir des deux solutions intermédiaires : 100 ng (à partir de la 200 ng/µL), 5, 10 et 25 ng à partir de la 50 ng/µL. Des solutions spécifiques à l'étalonnage des filtres pour l'analyse des composés hydroxylés avec des concentrations de 1 et 2 ng/µL ont été réalisées à partir de la solution à 50 ng/µL.

Pour les substituts, une solution intermédiaire à 50 ng/µL a été préparée à partir des différentes solutions mères. Dans le cas de la dérivatisation sur filtre des étalons hydroxylés, une solution à 10 ng/µL a été préparée à partir de la solution intermédiaire.

Pour l'étalon interne (pentadecane ou pentadecane-d32), une solution intermédiaire dans l'hexane à 50 ng/µL a été réalisée à partir de la solution mère. A partir de la solution intermédiaire, une nouvelle solution à 25 ng/µL a été préparée.

Tous les volumes pour la réalisation des solutions ont été mesurés par gravimétrie avec l'utilisation d'une balance de précision Mettler Toledo (modèle XP105DR, Vernon Hills, États-Unis). Le solvant utilisé dans ce travail est l'acétonitrile (sauf si spécification contraire comme dans le cas de l'étalon interne). Le détail des calculs pour la détermination des incertitudes pour les différentes solutions est présenté dans les paragraphes ci-après.

1. Solution mère

La détermination de la concentration pour chaque composé dans la solution mère est obtenue comme suit :

$$C_{mère,i} = \frac{P_{composé\ i} \times m_{composé\ i}}{V_{ACN}} = \frac{P_{composé\ i} \times m_{composé\ i} \times \rho_{ACN}}{m_{ACN}}$$

avec
- $C_{mère,i}$: concentration du composé i dans la solution mère (mg/mL)
- $P_{composé\ i}$: pureté du composé i
- $m_{composé\ i}$: masse du composé i pur introduit (mg)
- V_{ACN} : volume total d'acétonitrile (mL)
- ρ_{ACN}: masse volumique de l'acétonitrile à 20°C (g/mL)
- m_{ACN}: masse d'acétonitrile ajoutée (g)

En tenant compte des différentes incertitudes individuelles notées u(X) avec X la grandeur associée, l'incertitude-type composée de la concentration du composé pur est :

$$\frac{u(C_{mère,i})}{C_{mère,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{composé\ i})}{m_{composé\ i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{ACN})}{m_{ACN}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{composé\ i})}{P_{composé\ i}}\right)^2}$$

Les masses des composés et d'acétonitrile ont été pesées avec la balance Mettler Toledo dont la précision est de 0,1 mg. Dans notre cas, il faut tenir compte deux fois de l'incertitude sur la masse : une fois sur la tare et une deuxième sur la masse pesée. D'après la norme Afnor, l'incertitude sur la masse mesurée avec un appareil analogique est calculée comme suit :

$$u(m) = u(m_{composé\ i}) = u(m_{ACN}) = \sqrt{2 \times \left(\frac{\Delta m}{\sqrt{12}}\right)^2} = 0{,}041\ mg$$

avec Δm:précision de la balance (mg)

En ce qui concerne la pureté du composé, l'erreur sur la précision est estimée à 0,02 %. L'incertitude type suit une loi rectangulaire (Eurachem Guides, 2000) et est donc déterminée par :

$$u(P_{composé\ i}) = \frac{\Delta P}{\sqrt{3}} = 1{,}2.10^{-4}$$

avec ΔP: précision de la pureté

2. Solutions intermédiaires (première génération)

La concentration des solutions intermédiaires est calculée de la façon suivante :

$$C_{inter,i} = C_{mère,i} \times \frac{V_{mère,i}}{V_{total}} = C_{mère,i} \times \frac{m_{mère,i}}{m_{totale}} = C_{mère,i} \times \frac{m_{mère,i}}{m_{ACN} + \sum m_{mère}}$$

avec
- $C_{inter,i}$: concentration de la solution intermédiaire pour le composé i (ng/µL)
- $C_{mère,i}$: concentration de la solution mère pour le composé i (ng/µL)
- $V_{mère,i}$: volume de la solution mère ajoutée pour le composé i (mL)
- V_{total} : volume final de la solution intermédiaire (mL)
- $m_{mère,i}$: masse pesée de solution mère pour le composé i (mg)
- m_{totale} : masse pesée totale de la solution intermédiaire (mg)
- m_{ACN} : masse pesée d'acétonitrile (mg)
- $\sum m_{mère}$: somme des masses pesées des solutions mère (mg)

L'incertitude-type composée pour les concentrations intermédiaires est calculée comme suit :

$$\frac{u(C_{inter,i})}{C_{inter,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{mère,i})}{C_{mère,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{mère,i})}{m_{mère,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{totale})}{m_{totale}}\right)^2}$$

Les incertitudes-types de la concentration de la solution mère et de la masse pesée sont définies dans le paragraphe 1. Solution mère p.354. Il ne reste plus qu'à définir l'incertitude-type sur la masse totale soit :

$$u(m_{totale}) = u(m_{ACN}) + \sum u(m_{mère})$$

- Pour les solutions étalons externes carbonylées :

$$u(m_{totale}) = u(m) \times (nb\ de\ composés + 1(pour\ ACN))$$

$$u(m_{totale}) = 18 \times u(m) = 0.74\ mg$$

- Pour les solutions étalons externes hydroxylées :

$$u(m_{totale}) = u(m) \times (nb\ de\ composés\ liquides + 2\ (solutions\ solides) + 1(pour\ ACN))$$

$$u(m_{totale}) = 15 \times u(m) = 0.62\ mg$$

- Pour les solutions de substituts (carbonylés et hydroxylés) :

$$u(m_{totale}) = 10 \times u(m) = 0{,}41\ mg$$

3. Solutions filles (deuxième génération)

Les solutions filles sont préparées à partir des solutions intermédiaires, la concentration de chacune est donc calculée de la façon suivante :

$$C_{fille,i} = C_{inter,i} \times \frac{V_{inter}}{V_{total}} = C_{inter,i} \times \frac{m_{inter}}{m_{totale}} = C_{inter,i} \times \frac{m_{inter}}{m_{inter} + m_{ACN}}$$

avec
- $C_{fille,i}$: concentration de la solution fille pour le composé i (ng/µL)
- $C_{inter,i}$: concentration de la solution intermédiaire pour le composé i (ng/µL)
- V_{inter} : volume prélevé de la solution intermédiaire (mL)
- V_{total} : volume final de la solution fille (mL)
- m_{inter} : masse pesée de solution intermédiaire (mg)
- m_{totale} : masse finale de la solution fille (mg)
- m_{ACN} : masse pesée d'acétonitrile (mg)

L'incertitude-type composée pour les solutions filles déduite est donc :

$$\frac{u(C_{fille,i})}{C_{fille,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{inter,i})}{C_{inter,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{inter})}{m_{inter}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{totale})}{m_{totale}}\right)^2}$$

Les incertitudes-types de la concentration de la solution intermédiaire et de la masse pesée sont définies dans le paragraphe 2. Solutions intermédiaires (première génération) p. 355. Il ne reste plus qu'à définir l'incertitude-type sur la masse totale soit :

$$u(m_{totale}) = u(m_{inter}) + u(m_{ACN}) = 2 \times u(m) = 0.082\ mg$$

4. Sur le rapport de masses

Pour tracer, les droites d'étalonnage, il est nécessaire de calculer la masse d'étalon externe sur la masse de substitut. On définit le rapport M suivant :

$$M = \frac{m_{etalon}}{m_{substitut}} = \frac{C_{etalon} \times V_{etalon}}{C_{substitut} \times V_{substitut}}$$

avec
- m_{etalon} : masse d'étalon déposée sur le support (ng)
- $m_{substitut}$: masse de substitut déposée sur le support (ng)
- C_{etalon} : concentration de l'étalon (ng/µL)
- $C_{substitut}$: concentration du substitut (ng/µL)
- V_{etalon} : volume d'étalon déposé sur le support (µL)
- $V_{substitut}$: volume de substitut déposé sur le support (µL)

On en déduit l'incertitude-type composée pour le rapport :

$$\frac{u(M)}{M} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{etalon})}{C_{etalon}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{substitut})}{C_{substitut}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{etalon})}{V_{etalon}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{substitut})}{V_{substitut}}\right)^2}$$

Le volume prélevé de solution d'étalons externes et celui de solution de substituts sont identiques, on a donc :

$$V = V_{etalon} = V_{substitut}$$

soit

$$\frac{u(M)}{M} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{etalon})}{C_{etalon}}\right)^2 + \left(\frac{u(C_{substitut})}{C_{substitut}}\right)^2 + 2\times\left(\frac{u(V)}{V}\right)^2}$$

Les incertitudes-types pour les concentrations des étalons et des substituts sont définies dans les paragraphes précédents. Il ne reste plus qu'à définir l'incertitude-type sur le volume prélevé. Pour chaque couple seringue/aiguille, ont été réalisés 10 prélèvements successifs d'eau MQ pour lesquels la masse a été mesurée avec une balance de précision avec correction en fonction de la température et de la pression. Ont pu ainsi être calculés les écarts-types pour chaque couple.

- Pour les composés carbonylés :

  phase gazeuse : u(V) = 0,018 µL (seringue 5 µL/aiguille courte)

  phase particulaire : u(V) = 0,018 µL (seringue 5 µL/aiguille courte)

- Pour les composés hydroxylés

  phase gazeuse : u(V) = 0,022 µL (seringue 5 µL/aiguille courte)

  phase particulaire : u(V) = 0,019 µL (seringue 50 µL/aiguille longue)

5. Sur la droite d'étalonnage

Pour chaque type d'analyse (sauf pour les composés hydroxylés sur filtre), deux étalonnages ont été réalisés avant et après le passage de l'intégralité des échantillons ce qui permet de tenir compte en partie de la variabilité du détecteur (minimum une semaine d'intervalle entre les deux passages). Un étalon de contrôle est passé régulièrement tous les 10 échantillons.

Pour les composés hydroxylés sur filtre, l'appareil est tombé en panne avant le passage du deuxième étalonnage. Lorsque cela a été possible, les étalons de contrôle ont été ajoutés à la droite initiale, de

manière à prendre en compte un maximum de points. Les traceurs (composés hydroxylés sur filtre) ont été livrés 6 mois après que les analyses aient été faites. Seule une droite d'étalonnage comportant peu de points a pu être tracée.

En outre, des tests de Student pour un degré de confiance de 95 % ont été réalisés pour déterminer si l'ordonnée à l'origine pouvait être forcée par zéro ou non.

- L'équation générale de la droite de calibration est définie par :

$$y = ax + b$$

Pour chaque point, on a : $y_i = Ax_i + B + e_i$

avec e_i, la différence entre la valeur mesurée et celle modélisée, appelée « résidu ».

D'après la méthode des moindres carrés, on calcule les paramètres suivants :

- Somme des carrées des résidus notée S_R :

$$S_R = \sum {e_i}^2 = \sum (y_i - B - Ax_i)^2$$

- Écart-type résiduel noté S_r

$$S_r = \sqrt{\frac{S_R}{n-2}}$$

- Écart-type sur l'ordonnée à l'origine

$$S_B = S_r \sqrt{\frac{\sum {x_i}^2}{n\sum {x_i}^2 - (\sum x_i)^2}}$$

- Paramètre à vérifier

$$t_{(1-\frac{\alpha}{2},n-2)} > \left|\frac{B}{S_B}\right|$$

Ces tests statistiques permettent de vérifier que l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de zéro. Si l'équation est vérifiée, la nouvelle pente est recalculée. Il faut alors vérifier que celle-ci est significative. Pour cela, on calcule l'écart-type sur la nouvelle pente comme suit et on vérifie :

- Écart-type sur la pente

$$S_A = S_r \sqrt{\frac{n}{n\sum x_i{}^2 - (\sum x_i)^2}}$$

- Paramètre à vérifier

$$t_{(1-\frac{\alpha}{2},n-2)} < \left|\frac{A}{S_A}\right|$$

L'ensemble des paramètres (somme des carrés des résidus et écarts-types) sont déterminés sur Excel via la fonction DROITEREG qui permet de les calculer directement à partir des listes des y et des x. Elle se programme de la façon suivante : =DROITEREG(y_connus, x_connus, constante, statistiques). Si la constante est VRAI alors l'équation de la droite sera y = ax + b ; si elle est FAUX alors l'équation devient y = ax. Pour obtenir les différents calculs statistiques, il convient de lui attribuer la valeur VRAI. Le résultat étant une matrice de données, il est nécessaire de sélectionner au moins deux colonnes et cinq lignes avant de taper la formule et de faire CRLT + MAJ + ENTREE pour valider.

Concernant l'intégration des pics, l'incertitude associée est plus importante pour les pics asymétriques et les pics se chevauchant dans le cas de composés co-élués. Dans notre étude, les ions sélectionnés pour être intégrés sont les ions les plus sensibles (souvent caractéristiques de l'agent de dérivatisation) et sont bien séparés sur les chromatogrammes. Par conséquence, l'incertitude sur l'intégration de l'aire de chaque pic a été considérée négligeable.

Les incertitudes sur la droite d'étalonnage sont obtenues via l'utilisation du logiciel Igor Pro. Pour chaque composé sont tracées les droites d'étalonnage auxquelles sont associées les incertitudes calculées pour le rapport M. Pour que le logiciel tienne compte de l'incertitude associée au rapport M, il est primordial que le rapport de concentrations figure en ordonnées. L'équation de la droite sera donc la suivante :

$$\frac{m_{étalon}}{m_{substitut}} = A \times \frac{Aire_{étalon}}{Aire_{substitut}} + B$$

Le logiciel Igor Pro permet ainsi de déterminer la déviation standard sur la pente et l'ordonnée à l'origine.

Annexe O : Détermination des incertitudes sur la masse étalon et sur la droite d'étalonnage – Campagne Canopée

1. Solution mère

Les méthodes de préparation des solutions diffèrent entre les étalonnages de 2014 et les autres. En effet, les solutions de 2014 ont été préparées par pesée alors que pour les autres, ce sont les volumes qui ont été considérés. Le détail des incertitudes sera donc séparé en deux parties : une pour les solutions de 2014 et la deuxième, pour l'autre type de préparation.

- Étalonnages 2014

Une solution mère unique contenant tous les composés a été préparée. On a donc :

$$C_{mère,i} = \frac{P_{composé\ i} \times m_{composé\ i}}{V_{Total}} = \frac{P_{composé\ i} \times m_{composé\ i}}{\left(\frac{m_{ACN}}{\rho_{ACN}} + \sum \frac{m_{liquide\ i}}{\rho_{liquide\ i}}\right)}$$

avec
- $C_{mère,i}$: concentration du composé i dans la solution mère (mg/mL)
- $P_{composé\ i}$: pureté du composé i
- $m_{composé\ i}$: masse du composé i pur introduit (mg)
- V_{Total} : volume total de la solution (mL)
- ρ_{ACN}: masse volumique de l'acétonitrile à 20°C (g/mL)
- m_{ACN}: masse d'acétonitrile ajoutée (g)
- $\rho_{liquide\ i}$: masse volumique du composé liquide i (g/mL)
- $\sum V_{liquide,i}$: somme des volumes de chaque composé liquide i (mL)

En tenant compte des différentes incertitudes individuelles notées u(X) avec X la grandeur associée, l'incertitude-type composée de la concentration du composé pur est :

$$\frac{u(C_{mère,i})}{C_{mère,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(P_{composé\ i})}{P_{composé\ i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{composé\ i})}{m_{composé\ i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{ACN})}{m_{ACN}}\right)^2 + \sum \left(\frac{u(m_{liquide\ i})}{m_{liquide\ i}}\right)^2}$$

Le détail des calculs est donné dans l'annexe précédente.

- Autres étalonnages

Pour chaque composé, une solution mère est réalisée.

$$C_{mère,i} = \frac{P_{composé\ i} \times m_{composé\ i}}{V_{Total}} = \frac{P_{composé\ i} \times \rho_{composé\ i} \times V_{composé\ i}}{V_{Total}}$$

Selon que le composé soit liquide ou solide, on utilise respectivement l'incertitude sur le volume ou celle sur la masse. On a donc :

- ✓ Pour les liquides :

$$\frac{u(C_{mère,i})}{C_{mère,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(P_{composé\ i})}{P_{composé\ i}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{liquide\ i})}{V_{liquide\ i}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\mathrm{Total}})}{V_{\mathrm{Total}}}\right)^2}$$

Il faut déterminer l'incertitude sur le volume de composé prélevé. Les volumes sont mesurés avec un pipetman de la marque Gilson (Middleton, États-Unis) dont les données constructeur indiquent une précision estimée à ± 0,50 µL.

$$u(V_{liquide\ i}) = \frac{\Delta v(pipetman)}{\sqrt{3}} = 0{,}29\ \mu L$$

avec Δv :précision du pipetman (µL)

- ✓ Pour les solides :

$$\frac{u(C_{mère,i})}{C_{mère,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(P_{composé\ i})}{P_{composé\ i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{solide\ i})}{m_{solide\ i}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\mathrm{Total}})}{V_{\mathrm{Total}}}\right)^2}$$

L'incertitude sur la masse est la même que celle déterminée pour les échantillons ChArMEx.

- ✓ Dans les étalonnages de 2011 : $V_{Total} = V_{ACN}$

Le volume d'acétonitrile est complété au trait de jauge dans des fioles jaugées de classe A.

$$u(V_{ACN}) = \frac{\Delta v(fiole)}{\sqrt{3}}$$

avec $\Delta v(fiole)$: $précision\ sur\ le\ volume\ de\ la\ fiole\ (tableau\ ci-dessous)$

Tableau Annexe 1 : Incertitudes pour une fiole jaugée selon son volume

Volume fiole (mL)	Précision Δv (mL)
10,00	± 0,02
50,00	± 0,05
100,00	± 0,08
250,00	± 0,10

✓ Dans l'étalonnage d'avril 2013 : $V_{\text{Total}} = V_{ACN} + \sum V_{liquide}$

Comme dans le cas précédent, le volume d'acétonitrile est complété au trait de jauge dans des fioles jaugées. On en déduit :

$$u(V_{Total}) = u(V_{ACN}) + \sum \text{u}(V_{liquide})$$

2. Solutions intermédiaires (première génération)

- Étalonnages 2014

Deux solutions intermédiaires sont préparées à partir de la solution mère unique :

$$C_{inter,i} = C_{mère,i} \times \frac{V_{mère,i}}{V_{total}} = C_{mère,i} \times \frac{m_{mère,i}}{m_{totale}} = C_{mère,i} \times \frac{m_{mère,i}}{m_{ACN} + m_{mère}}$$

avec
- $C_{inter,i}$: concentration de la solution intermédiaire pour le composé i (ng/µL)
- $C_{mère,i}$: concentration de la solution mère pour le composé i (ng/µL)
- $V_{mère,i}$: volume de la solution mère ajoutée pour le composé i (mL)
- V_{total} : volume final de la solution intermédiaire (mL)
- $m_{mère,i}$: masse pesée de solution mère pour le composé i (mg)
- m_{totale} : masse pesée totale de la solution intermédiaire (mg)
- m_{ACN} : masse pesée d'acétonitrile (mg)
- $m_{mère}$: masse pesée de solution mère (mg)

L'incertitude-type composée pour les concentrations intermédiaires est calculée comme suit :

$$\frac{u(C_{inter,i})}{C_{inter,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{mère,i})}{C_{mère,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{mère,i})}{m_{mère,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{totale})}{m_{totale}}\right)^2}$$

avec $u(m_{totale}) = u(m_{inter}) + u(m_{ACN}) = 2 \times u(m) = 0.082\ mg$

- Autres étalonnages

Les solutions intermédiaires sont préparées à partir des solutions mères :

$$C_{inter,i} = C_{mère,i} \times \frac{V_{mère,i}}{V_{total}}$$

avec $\begin{cases} C_{inter,i} : \text{concentration de la solution intermédiaire pour le composé i (ng/µL)} \\ C_{mère,i} : \text{concentration de la solution mère pour le composé i (ng/µL)} \\ V_{mère,i} : \text{volume de la solution mère ajoutée pour le composé i (mL)} \\ V_{total} : \text{volume final de la solution intermédiaire (mL)} \end{cases}$

L'incertitude-type composée pour les concentrations intermédiaires est calculée comme suit :

$$\frac{u(C_{inter,i})}{C_{inter,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{mère,i})}{C_{mère,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{mère,i})}{V_{mère,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{total})}{V_{total}}\right)^2}$$

La solution mère est introduite dans des fioles jaugées à l'aide d'une pipette jaugée. On en déduit l'incertitude comme suit :

$$u(V_{mère,i}) = \frac{\Delta v(pipette)}{\sqrt{3}}$$

avec $\Delta v(pipette)$: $précision\ sur\ le\ volume\ de\ la\ pipette\ (tableau\ ci-dessous)$

Tableau Annexe 2 : Incertitudes pour une pipette jaugée selon son volume

Volume pipette (mL)	Précision Δv (mL)
1,00	± 0,008
2,00	± 0,01
5,00	± 0,02
10,00	± 0,03

✓ Dans les étalonnages de 2011 : $V_{Tot} = V_{ACN} + \sum V_{mère\ i}$

✓ Dans l'étalonnage d'avril 2013 : $V_{\mathrm{Tot}} = V_{ACN}$

3. Solutions filles (à partir de la deuxième génération)

- Étalonnages 2014

Différentes solutions filles sont préparées à partir des deux solutions intermédiaires (voir p.356 pour le détail des calculs).

- Autres étalonnages

$$C_{fille,i} = C_{inter,i} \times \frac{V_{inter}}{V_{total}} = C_{inter,i} \times \frac{V_{inter}}{V_{inter} + V_{ACN}}$$

avec
- $C_{fille,i}$: concentration de la solution fille pour le composé i (ng/µL)
- $C_{inter,i}$: concentration de la solution intermédiaire pour le composé i (ng/µL)
- V_{total} : volume final de la solution fille (mL)
- V_{inter} : volume prélevé de la solution intermédiaire (mL)
- V_{ACN}: volume d'acétonitrile(mL)

L'incertitude-type composée pour les solutions filles déduite est donc :

$$\frac{u(C_{fille,i})}{C_{fille,i}} = \sqrt{\left(\frac{u(C_{inter,i})}{C_{inter,i}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{inter})}{V_{inter}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{total})}{V_{total}}\right)^2}$$

Les solutions intermédiaires sont, comme les solutions mères, ajoutées dans des fioles jaugées à l'aide d'une pipette. Il suffit de se référer au tableau correspondant pour obtenir l'incertitude sur le volume de la solution intermédiaire.

4. Sur la droite d'étalonnage

Les incertitudes pour les différents étalonnages sont déterminées comme détaillé dans le paragraphe 4. Sur la droite d'étalonnage p. 364. La seule différence est l'absence de substituts dans le cas de l'analyse des échantillons Canopée. La droite d'équation qui en résulte est donc :

$$m_{composé} = A \times Aire_{composé} + B$$

Annexe P : Détermination des incertitudes sur la masse finale de composé

1. Avant la soustraction des blancs

Les étalonnages sont analysés avec la même méthode analytique que les échantillons. Il est donc considéré que les incertitudes sur la capacité des composés à se dérivatiser, la capacité à être retenus sur les différents supports et celle à être extraits par thermo-désorption sont prises en compte dans la détermination des incertitudes sur l'étalonnage.

Pour obtenir l'incertitude sur la masse de composé dans les échantillons, l'équation de la droite d'étalonnage a été appliquée au composé correspondant. Dans le cas où le composé identifié dans l'échantillon n'a pu être étalonné, un étalon externe de substitution a été sélectionné, dans la mesure du possible, en fonction des groupements présents sur la molécule, des ions intégrés (généralement correspondant aux fragments caractéristiques de l'agent de dérivatisation), de leur intensité et de la linéarité de l'étalonnage (ce dernier aspect a été pris en compte uniquement dans le cas où plusieurs étalons répondent aux critères précédemment mentionnés). Dans le cas de la quantification avec un étalon externe de substitution, il est difficile d'associer une incertitude-type autre que celle de l'étalon de substitution, ne connaissant pas le facteur de réponse du composé identifié. De ce fait, l'incertitude sur la masse finale de composé dans les échantillons est déterminée à partir de l'incertitude calculée pour les étalons externes.

Pour déterminer les incertitudes-types sur la pente et l'ordonnée à l'origine, les déviations standards, obtenues avec le logiciel Igor Pro, sont multipliées par le paramètre de Student associé, pour un intervalle de confiance à 95 %. Les incertitudes sont calculées comme suit à partir de la droite d'étalonnage :

$$u(m_{composé}) = u(A) + u(B)$$

L'incertitude finale sur la masse de composé dans les échantillons est donc :

$$u(m_{composé}) = SD_A \times t_{(1-\frac{\alpha}{2},n-1)} + SD_B \times t_{(1-\frac{\alpha}{2},n-1)}$$

avec
- SD_A : déviation standard sur la pente
- SD_B : déviation standard sur l'ordonnée à l'origine
- $t_{(1-\frac{\alpha}{2},\ n-1)}$: paramètre de Student pour un intervalle de confiance à 95 %

2. Masse finale

La masse finale de composé dans les échantillons est obtenue après soustraction de la moyenne des blancs échantillon et des blancs transport.

$$m_{finale,composé} = m_{composé} - m_{composé,blanc}$$

Par définition, un blanc « échantillon » correspond à une cartouche ou à un filtre, stocké au laboratoire, qui a été analysé dans les mêmes conditions que les échantillons. Ce type de blanc permet de rendre compte de la possible contamination des échantillons au cours de leur préparation et de leur analyse. Les blancs de transport sont des cartouches ou filtres qui ont voyagé comme les échantillons mais sur lesquels aucun flux d'air n'a été passé. Ils permettent de rendre compte de la possible contamination qui aurait pu avoir lieu au cours du transport et du stockage des échantillons. Du fait de la variabilité des blancs obtenus, il a été choisi de moyenner un maximum de blancs possibles.

Pour déterminer l'erreur sur la masse du composé contenu dans les blancs, il faut ainsi tenir compte de la variabilité des blancs qui est obtenue en calculant :

$$u(m_{composé,blanc}) = \frac{\sigma_{blanc}}{moy_{blanc}}$$

avec $\begin{cases} \sigma_{blanc} \text{: écart-type des masses mesurées entre les différents blancs (ng)} \\ moy_{blanc} \text{: masse moyenne mesurée dans les différents blancs (ng)} \end{cases}$

L'incertitude sur la masse finale de composé est alors calculée comme suit :

$$u(m_{finale,composé}) = u(m_{composé}) + u(m_{composé,blanc})$$

3. Sur le volume de prélèvement

Le volume d'air prélevé sur les supports est calculé à partir des débits de prélèvements. Lors du prélèvement des échantillons sur le terrain, le débit a été mesuré deux fois : en début et en fin de prélèvement sur une moyenne de dix mesures consécutives avec un débitmètre massique à piston (seuls les débits pour les échantillons prélevés la nuit en phase gazeuse n'ont pu être relevés qu'une seule fois). Le volume, normalisé dans les conditions standards de pression et de température, est déterminé de la façon suivante :

$$V_{sam,std} = \frac{\emptyset_{start,std} + \emptyset_{end,std}}{2} \times \Delta t = \emptyset_{moy,std} \times \Delta t$$

avec $\begin{cases} \emptyset_{start,std} : \text{débit mesuré au début du prélèvement normalisé à 101,3 kPa et 293 K (mL/min)} \\ \emptyset_{end,std} : \text{débit mesuré en fin de prélèvement normalisé à 101,3 kPa et 293 K (mL/min)} \\ \emptyset_{moy,std} : \text{débit moyen normalisé à 101,3 kPa et 293 K (mL/min)} \\ \Delta t : \text{durée du prélèvement (min)} \end{cases}$

L'incertitude sur le temps est négligée au vu des pas de temps sélectionnés (erreur de l'ordre de quelques secondes voire d'une minute pour des prélèvements de 5, 6 voire 12 h) ce qui permet d'écrire :

$$u(V_{sam,std}) = u(\emptyset_{moy,std}) = u(\emptyset_{start,std}) + u(\emptyset_{end,std})$$

Le débit mesuré au début du prélèvement est calculé dans les conditions standards de pression et de température (101,3 kPa et 293 K) :

$$\emptyset_{start,std} = \emptyset_{start} \times \frac{P_{start}}{101,3} \times \frac{293}{T_{start}}$$

De la même manière, le débit de fin de prélèvement s'écrit :

$$\emptyset_{end,std} = \emptyset_{end} \times \frac{P_{end}}{101,3} \times \frac{293}{T_{end}}$$

L'incertitude sur le débit de début ou de fin de prélèvement dans les conditions standards est calculée comme suit :

$$\frac{u(\emptyset_{std})}{\emptyset_{std}} = \sqrt{\left(\frac{u(\emptyset_{start/end})}{\emptyset_{start/end}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{start/end})}{P_{start/end}}\right)^2 + \left(\frac{u(T_{start/end})}{T_{start/end}}\right)^2}$$

La précision sur la pression et la température est estimée à 1 %.

L'incertitude-type de mesure sur les débits de prélèvements dépend directement de l'instrument utilisé pour la mesure :

$$u(\emptyset_{start/end}) = \sqrt{u(étalonnage)^2 + \left(\frac{u(répétabilité)}{\sqrt{3}}\right)^2 + u(dérive)^2}$$

Les données « étalonnage » et « répétabilité » sont obtenues à partir du certificat d'étalonnage du débitmètre utilisé (débitmètre à piston BIOS, fournisseur Arelco, Fontenay-sous-Bois, France)

- Pour le débitmètre à piston de 5 à 500 mL/min (tubes) :

  étalonnage : ±0.39% et répétabilité : ±0.36%

- Pour le débitmètre à piston de 300 à 30000mL/min (filtres) :

  étalonnage : ±0.49% et répétabilité : ±0.36%

L'incertitude sur la dérive est déterminée en calculant la moyenne des écarts entre les débits de début et de fin de prélèvement pour chacun des systèmes.

- Pour les composés carbonylés :

  phase gazeuse : ± 1,7 %

  phase particulaire : ± 1,8 %

- Pour les composés hydroxylés

  phase gazeuse : 2,6 %

  phase particulaire : 2,5 %

4. Sur la concentration finale

La concentration atmosphérique du composé est calculée comme suit :

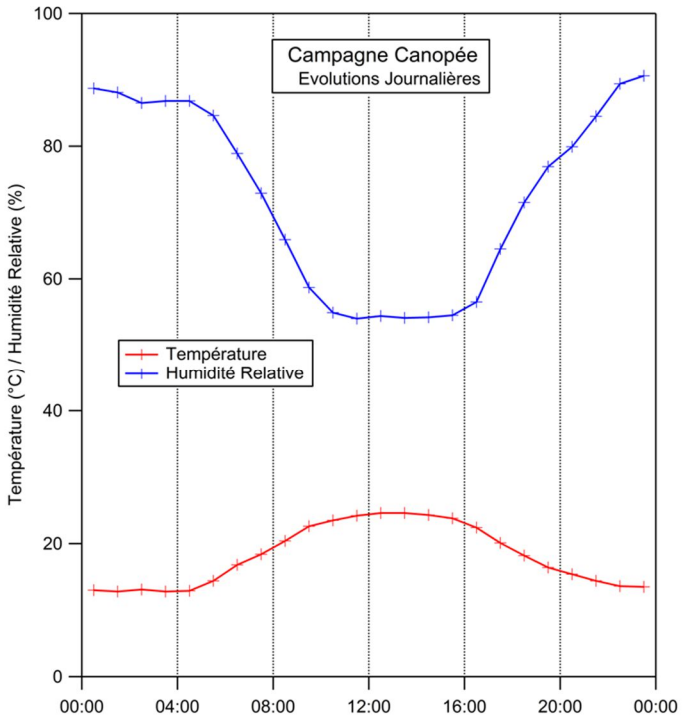
$$C_{atmo} = \frac{m_{finale,composé}}{V_{samp,std}}$$

L'incertitude-type relative est donc :

$$\frac{u(C_{atmo})}{C_{atmo}} = \sqrt{\left(\frac{u(m_{finale,composé})}{m_{finale,composé}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{samp,std})}{V_{samp,std}}\right)^2}$$

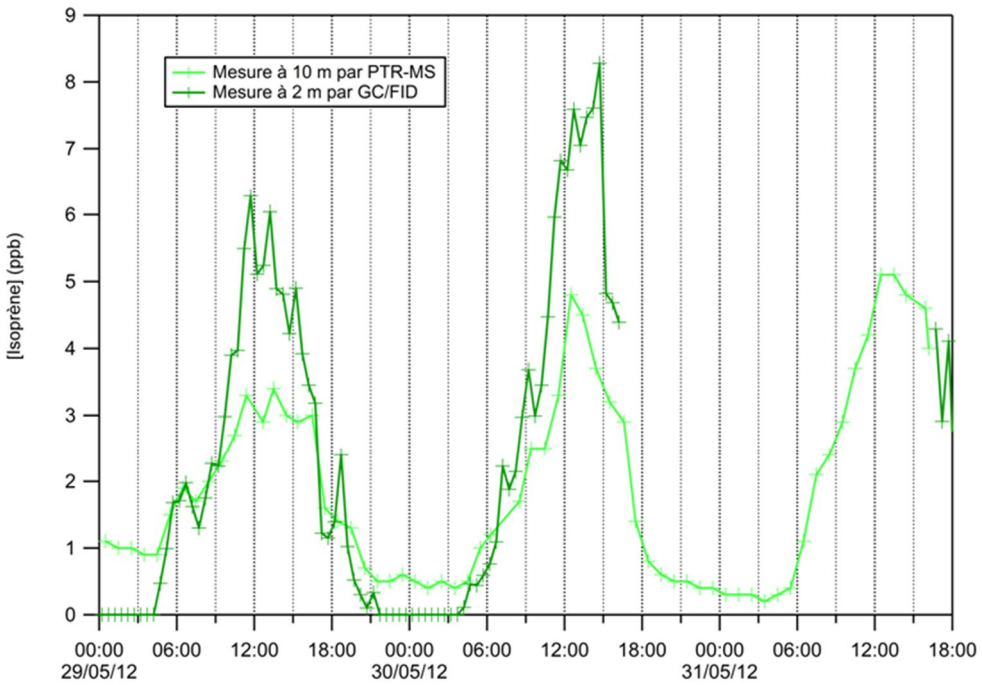
L'incertitude sur la concentration finale représentée sur les différents graphiques correspond à l'incertitude élargie U qui est égale à deux fois l'incertitude-type.

Annexe Q : Évolutions temporelles journalières de la température et de l'humidité relative au cours de la campagne Canopée

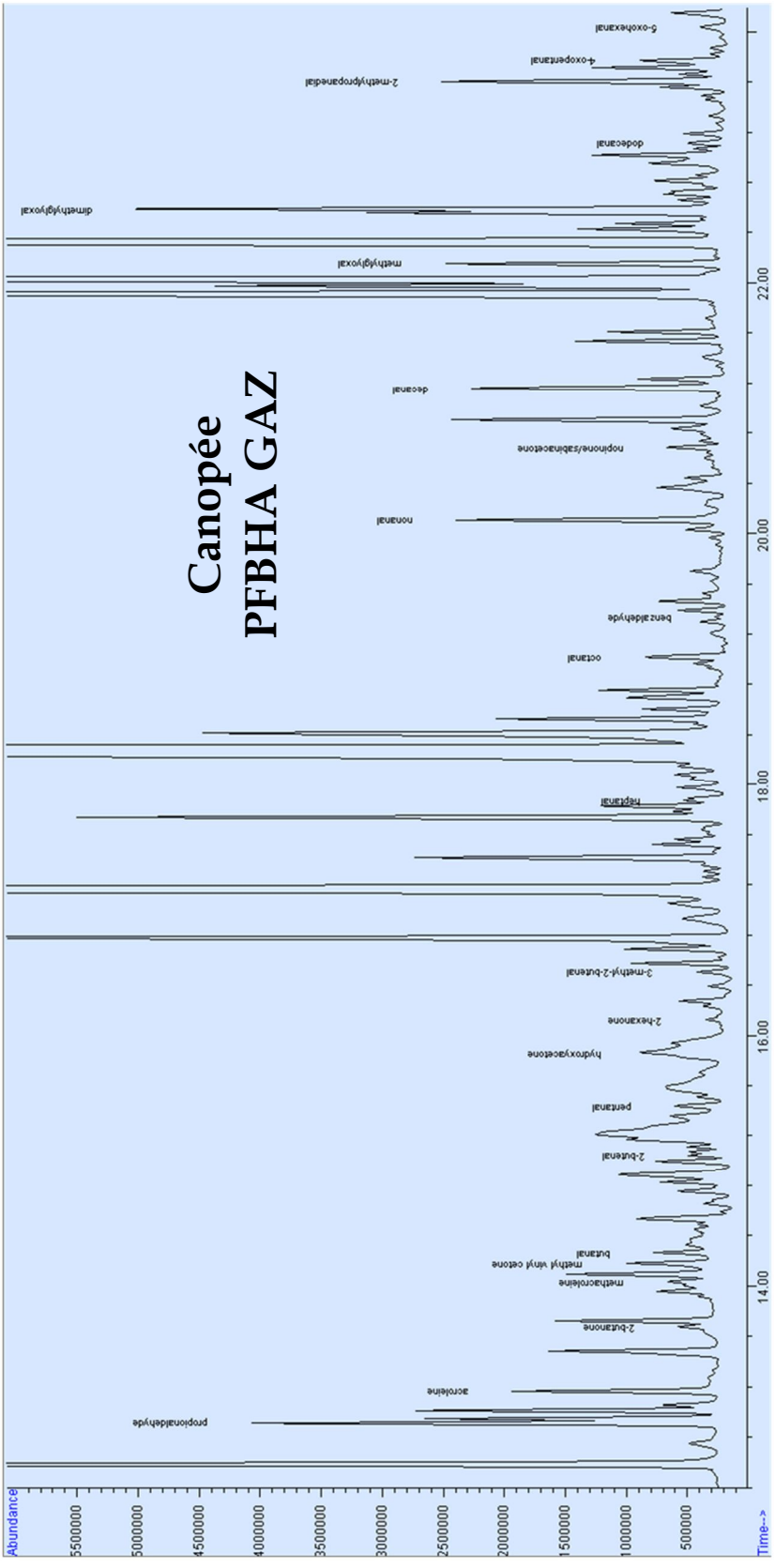


Le pas de temps pour la mesure de la température et de l'humidité relative est de 10 minutes. Des moyennes horaires ont été calculées à partir des données brutes.

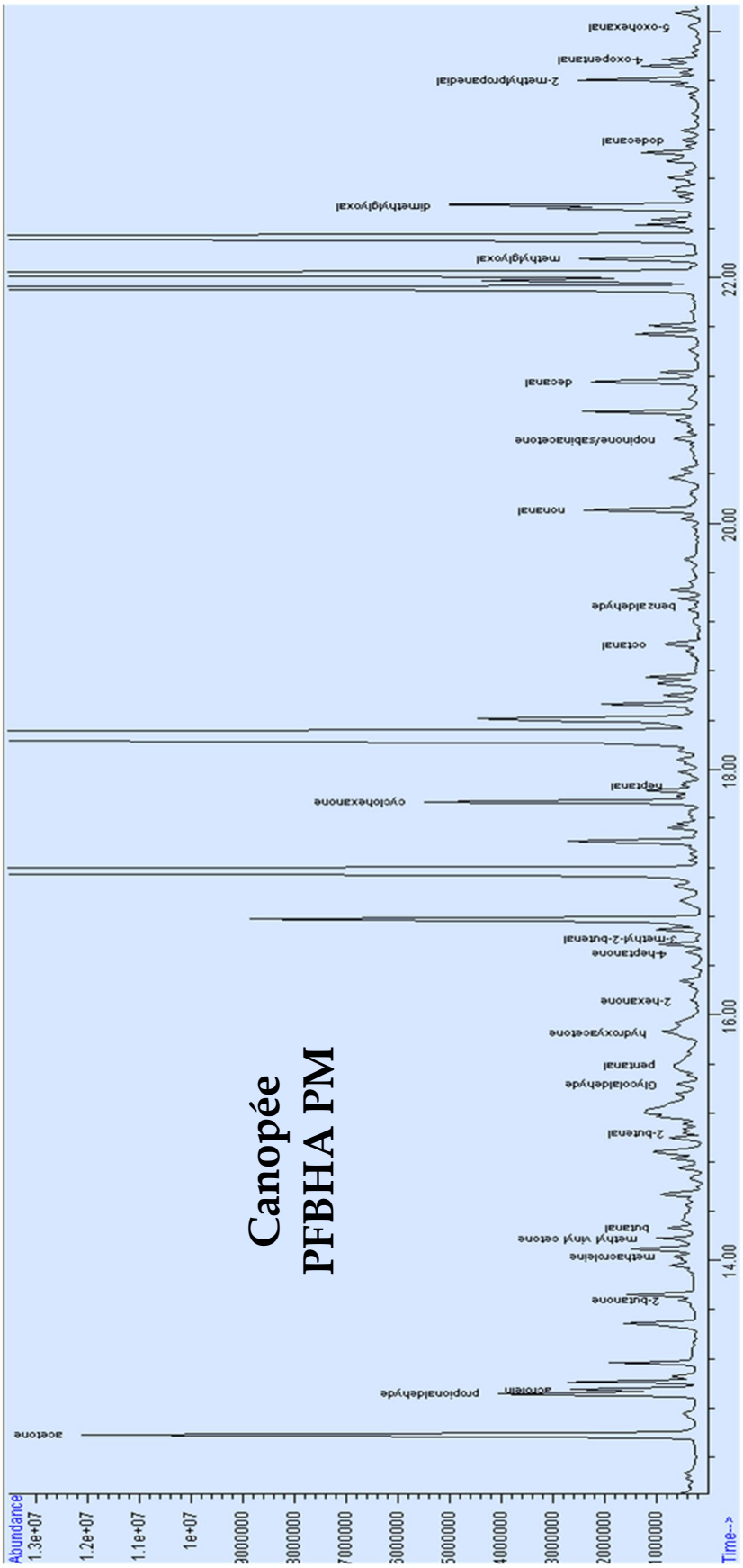
Annexe R : Évolutions temporelles de l'isoprène du 29 au 31 Mai à l'O3HP



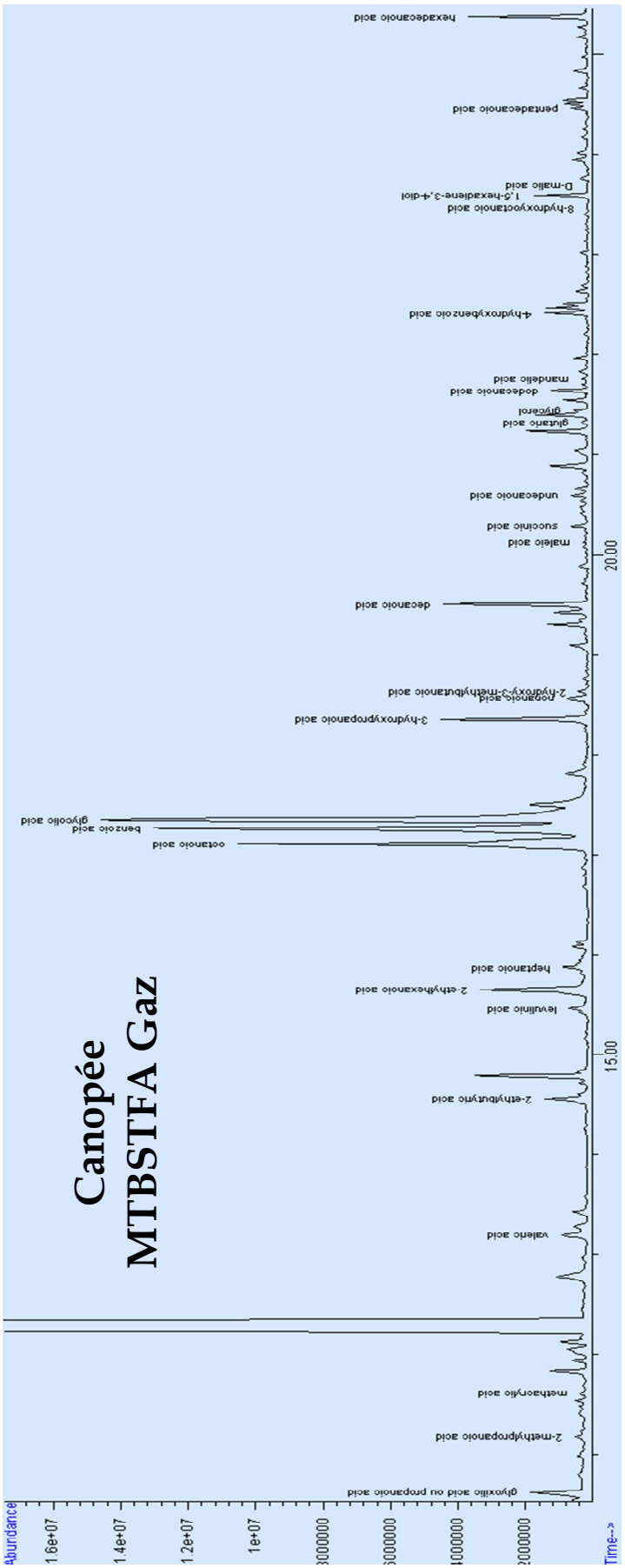
Annexe S : Exemples de chromatogrammes (TIC) obtenus pour les échantillons de la campagne Canopée



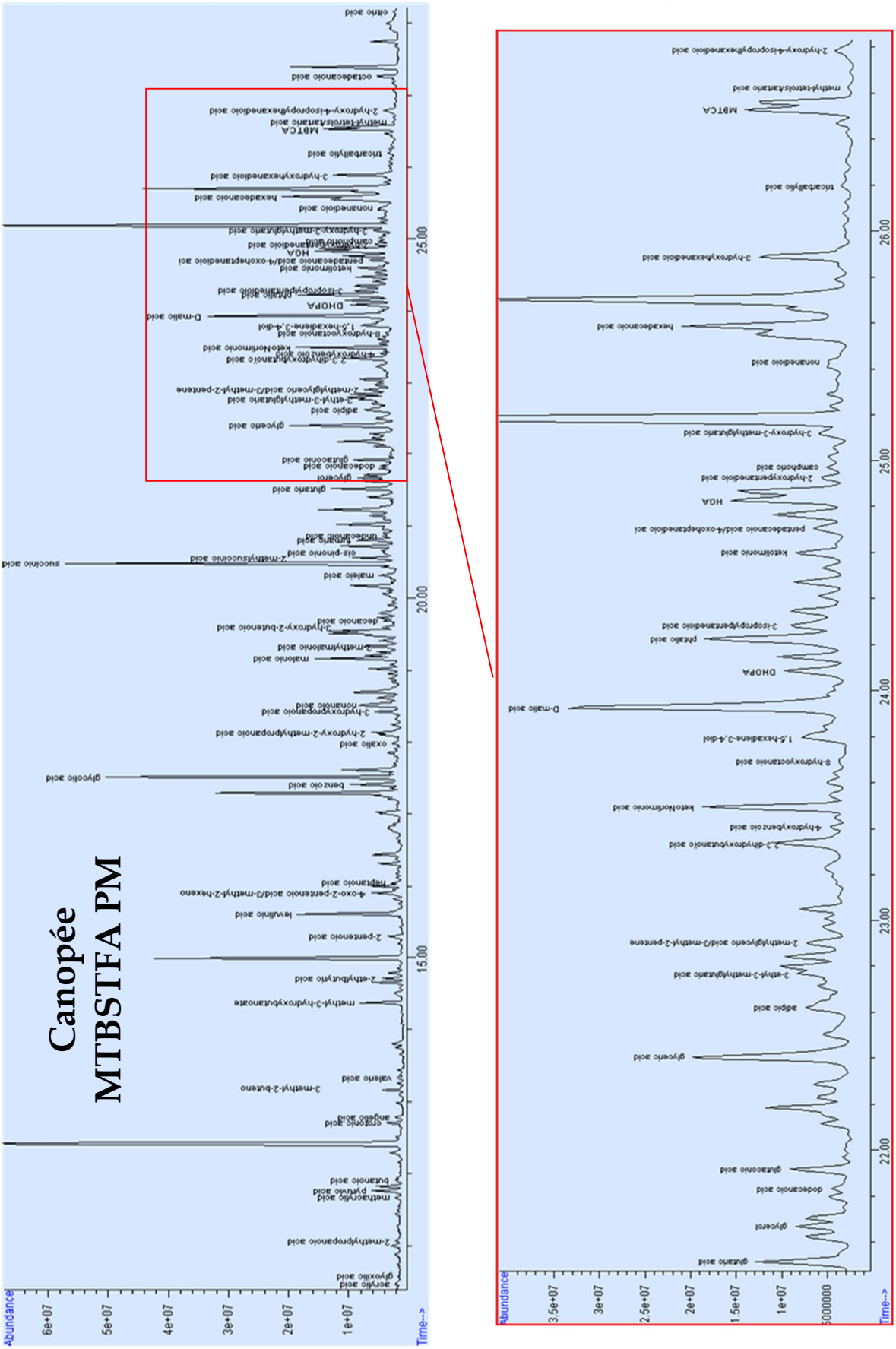
Annexe S (suite)



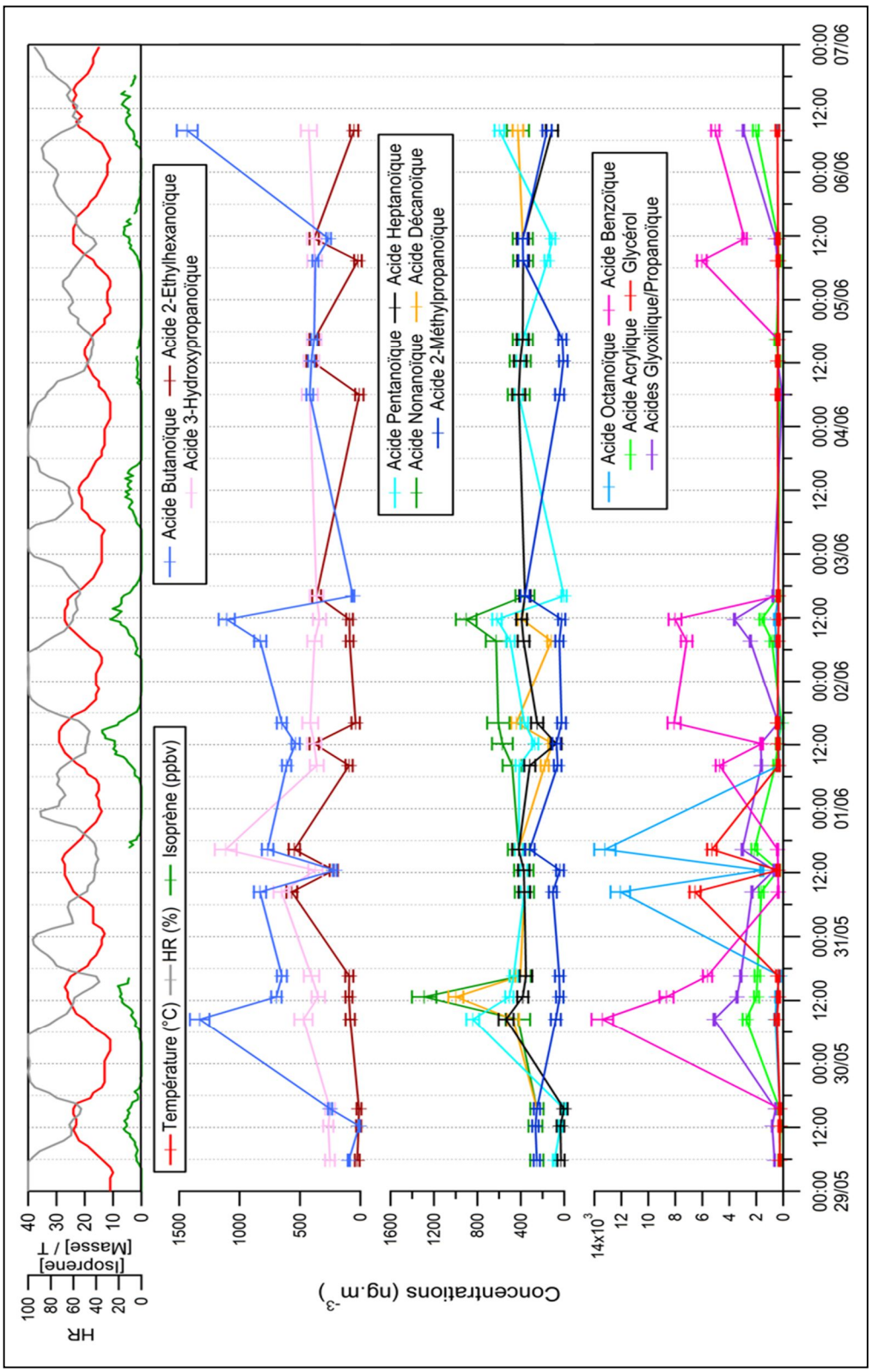
Annexe S (suite)



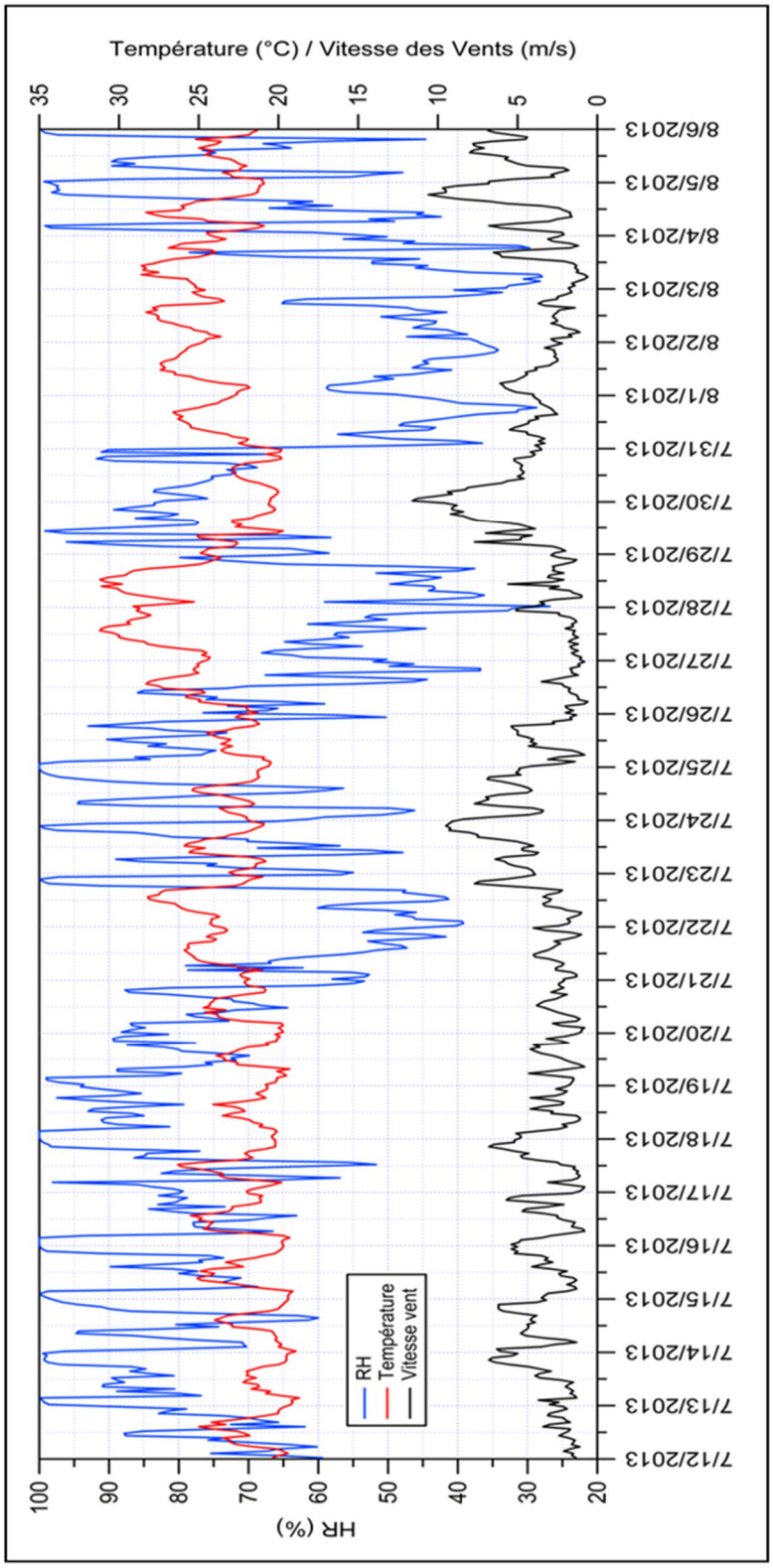
Annexe S (suite)



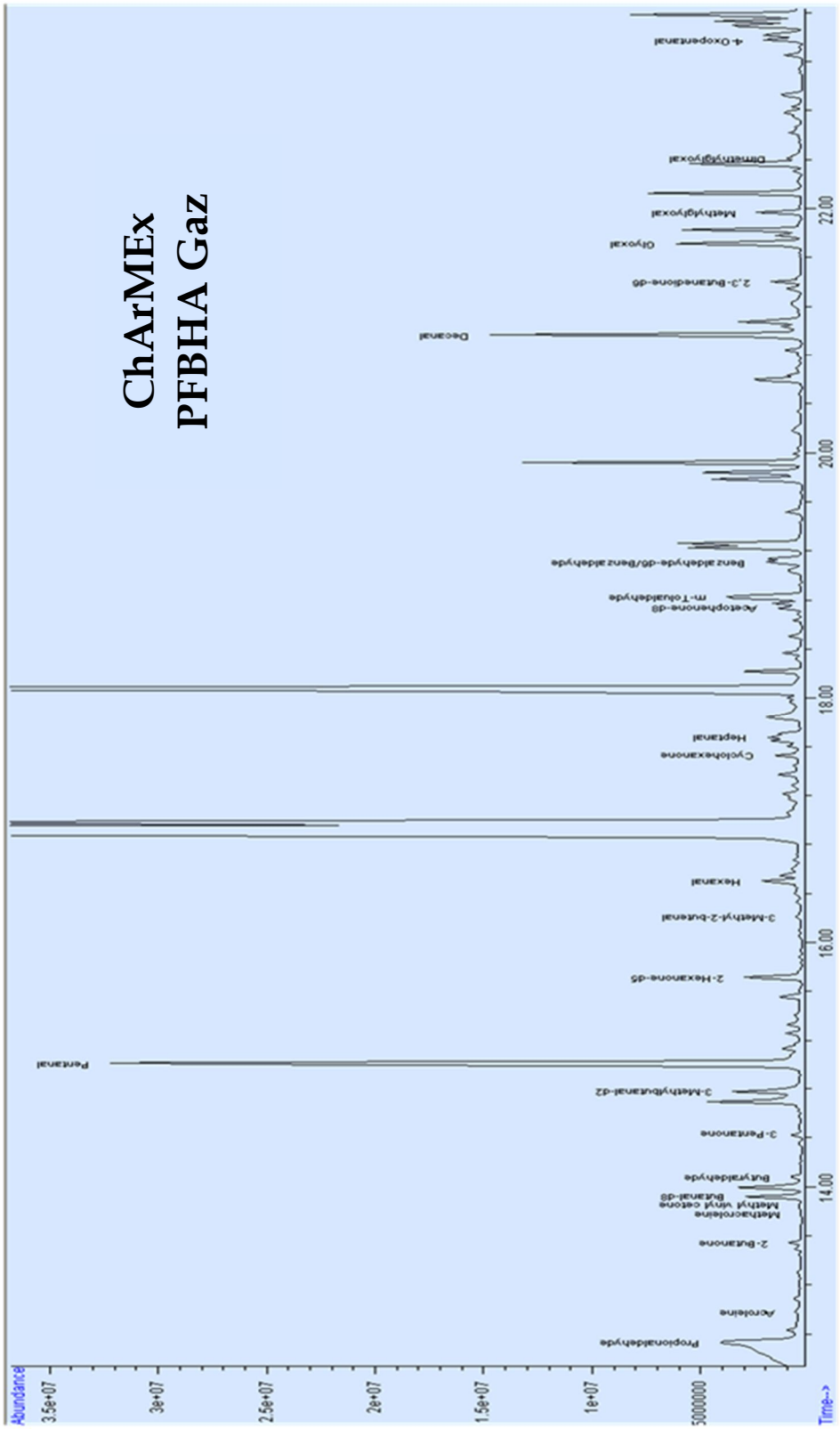
Annexe T : Évolutions temporelles des composés hydroxylés et des acides carboxyliques en phase gazeuse au cours de la campagne Canopée à l'O3HP



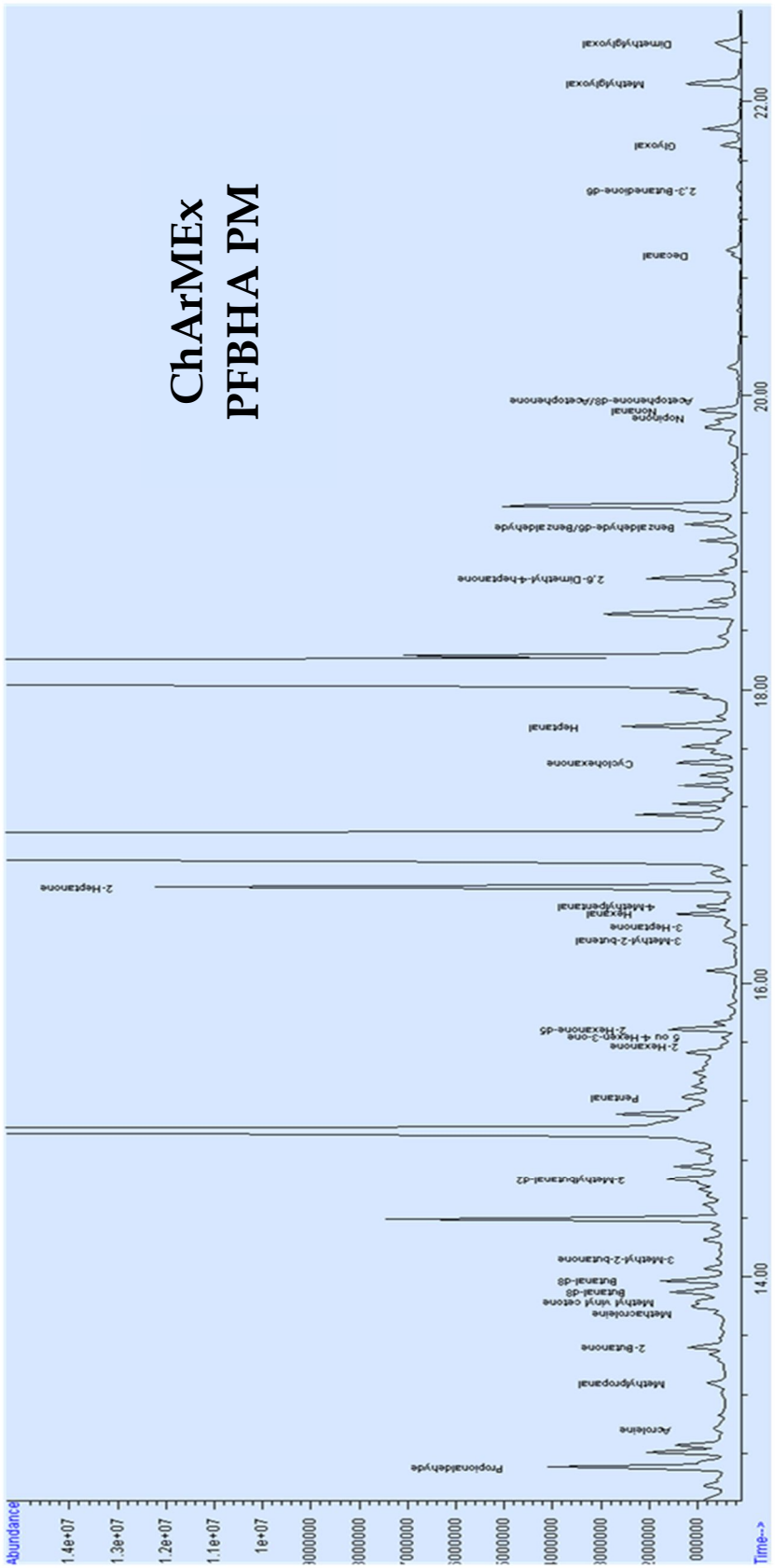
Annexe U : Évolutions temporelles (heure UTC) des paramètres météorologiques (température, humidité relative et vitesse des vents) au cours de la campagne au Cap Corse



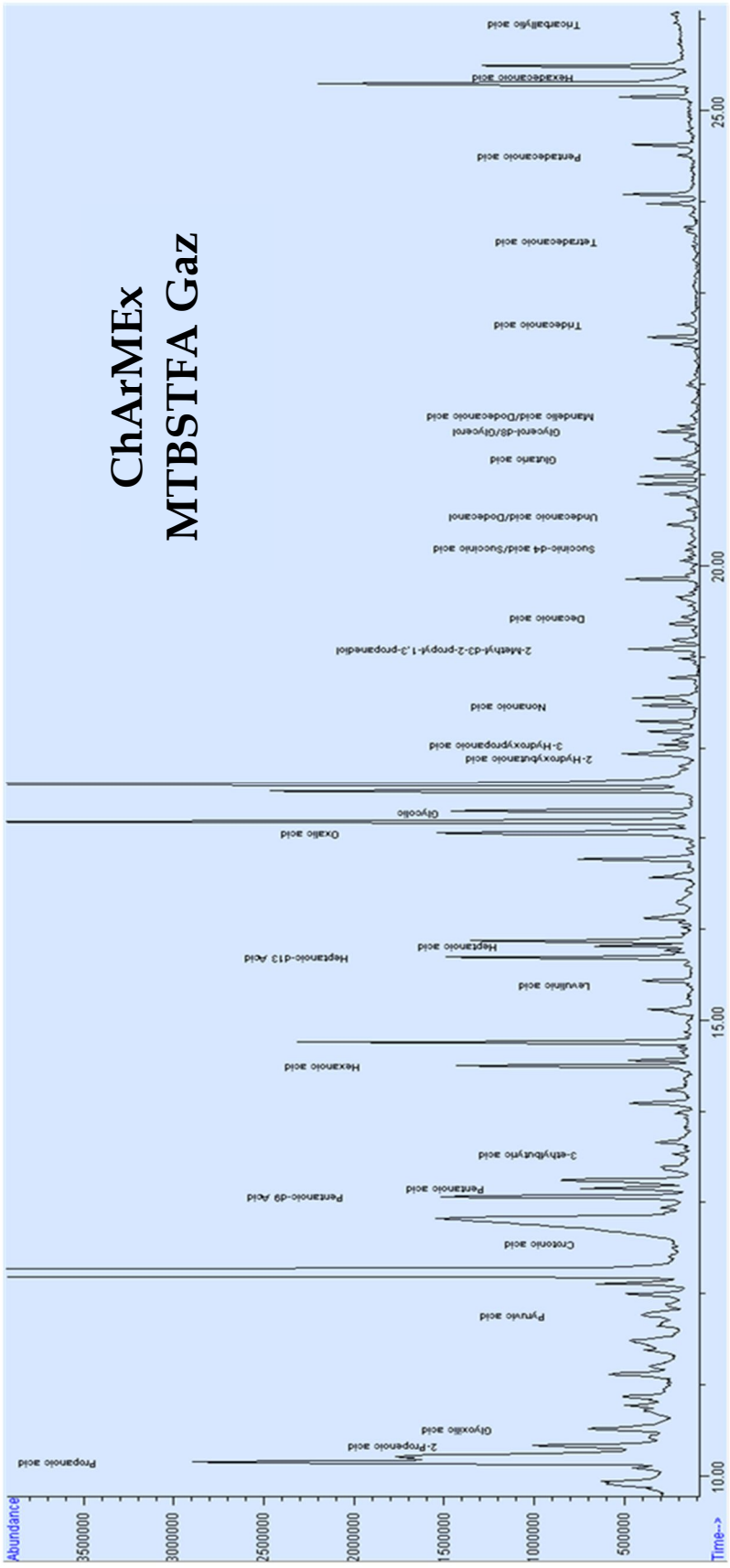
Annexe V : Exemples de chromatogrammes (TIC) obtenus pour les échantillons de la campagne ChArMEx



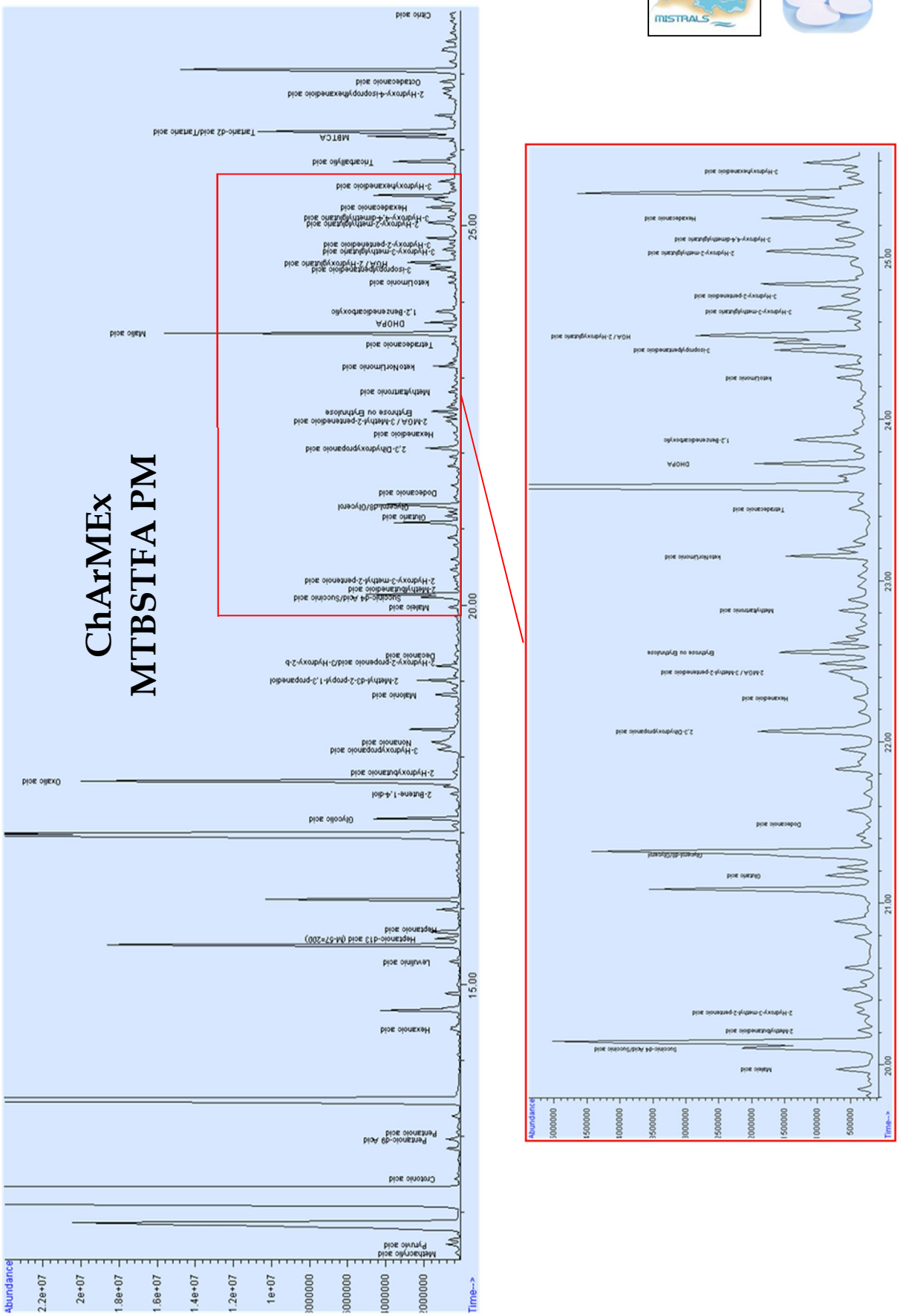
Annexe V (suite)



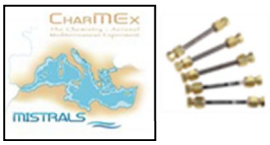
Annexe V (suite)

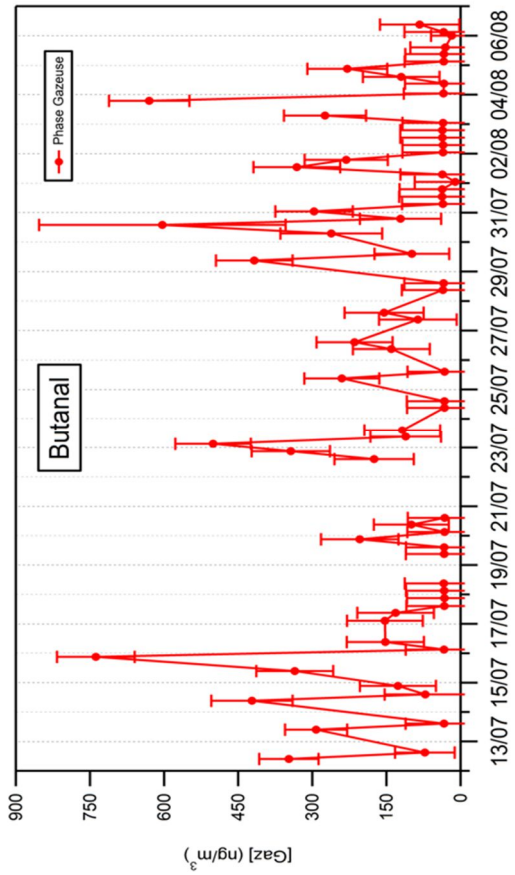


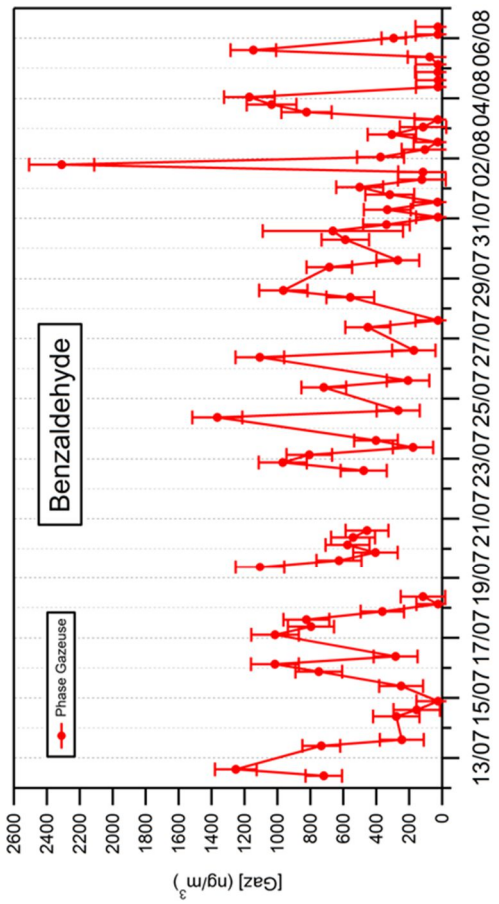
Annexe V (suite)

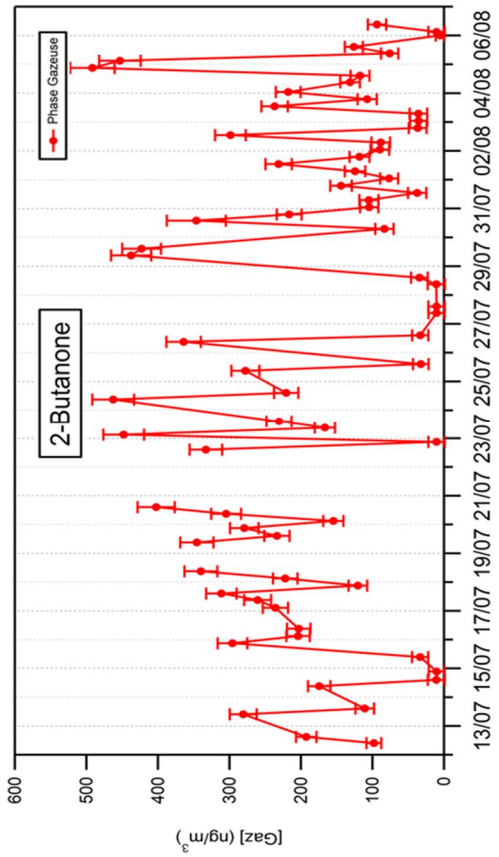


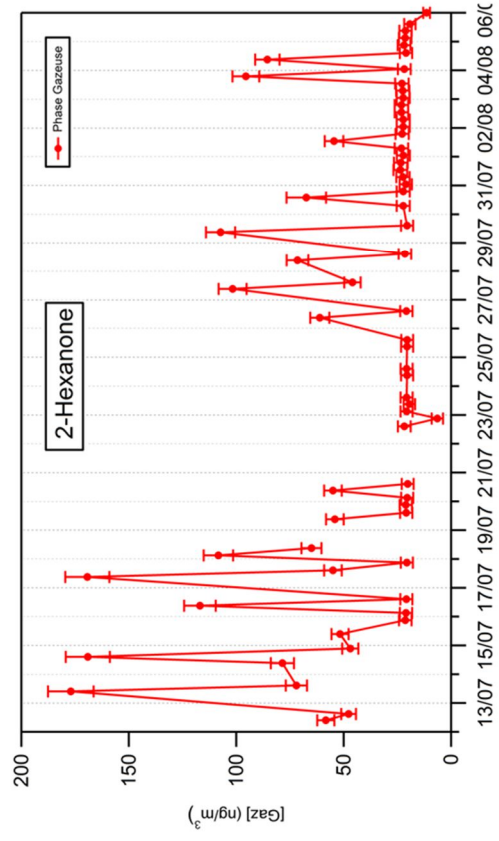
Annexe W : Évolutions temporelles des composés au cours de la campagne ChArMEx



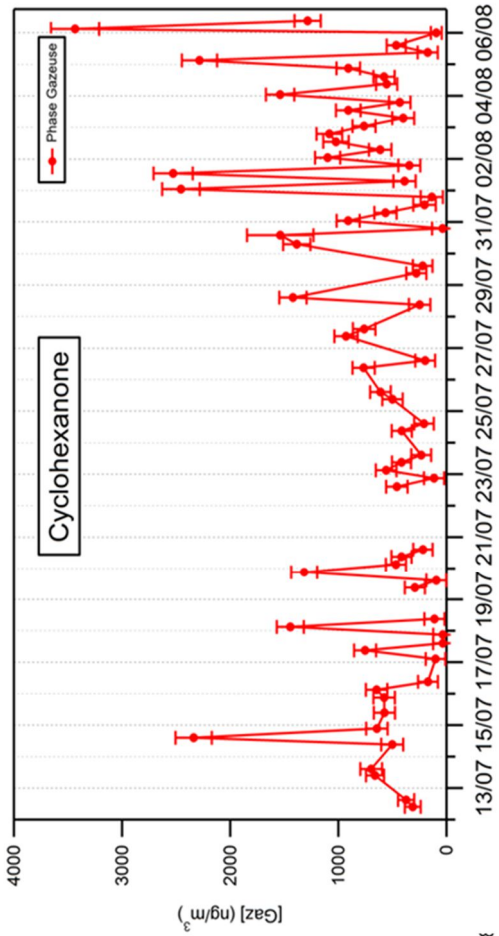


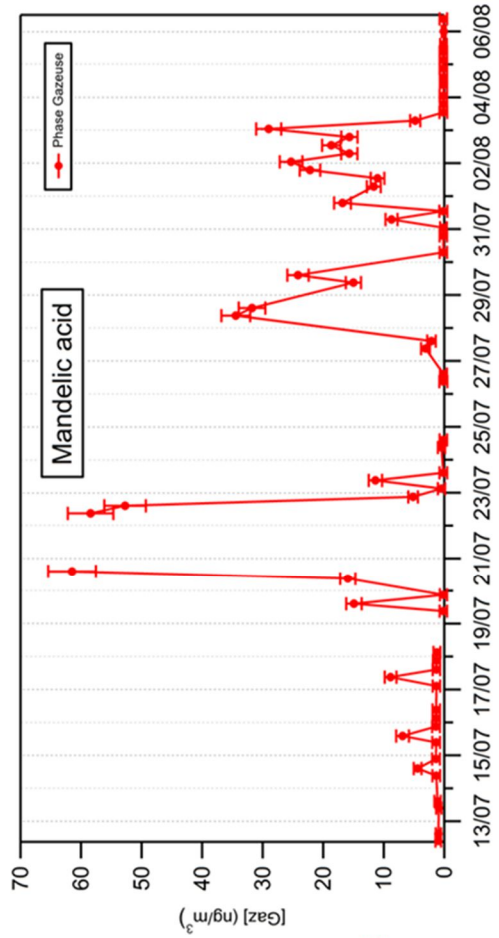


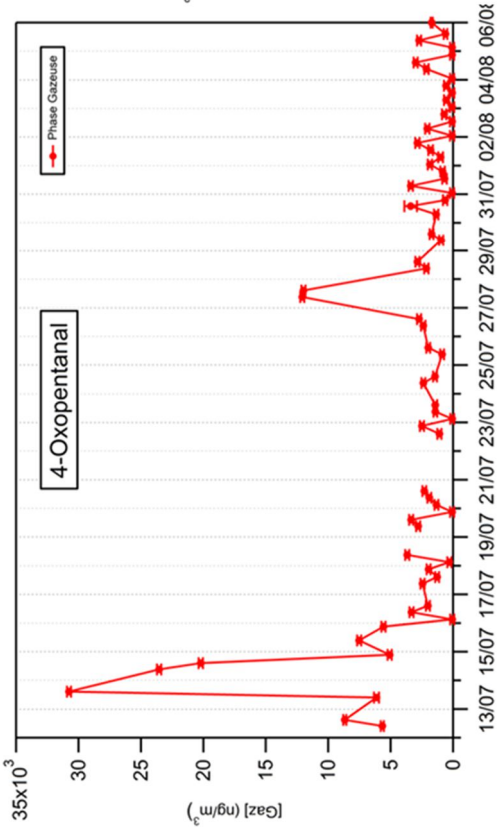


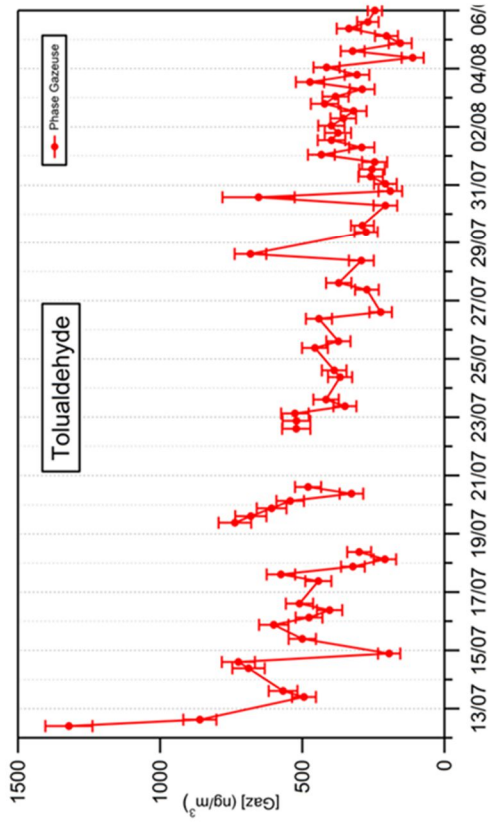


Annexe W (suite)

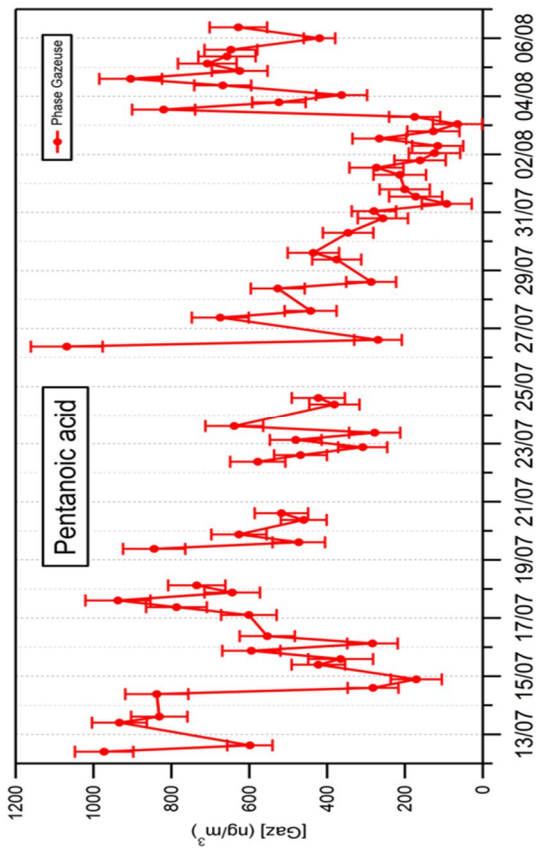


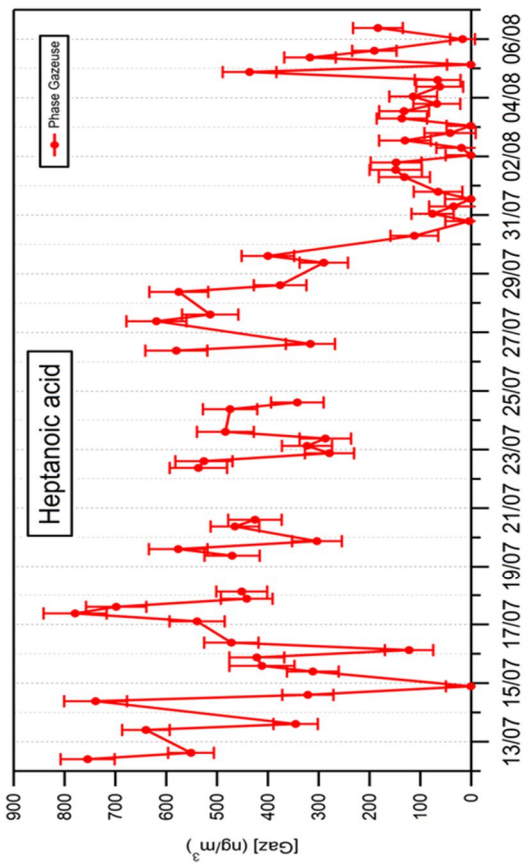


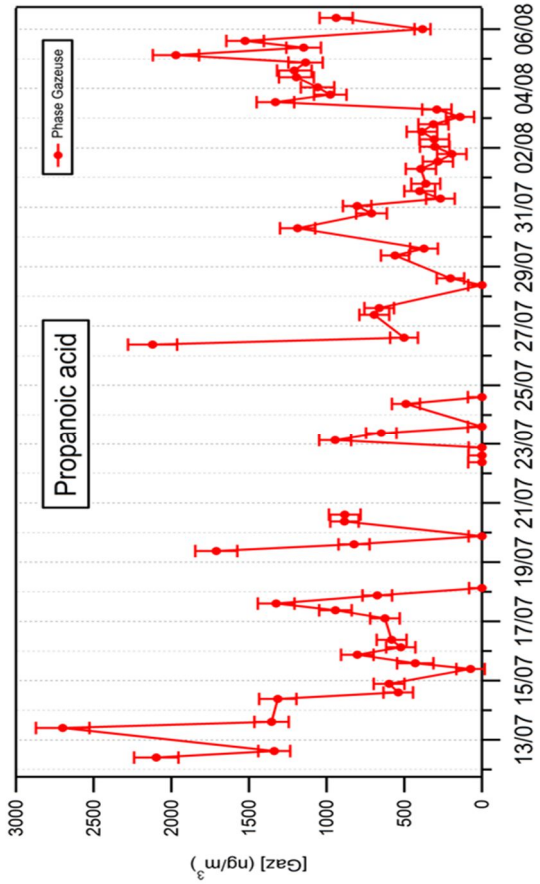


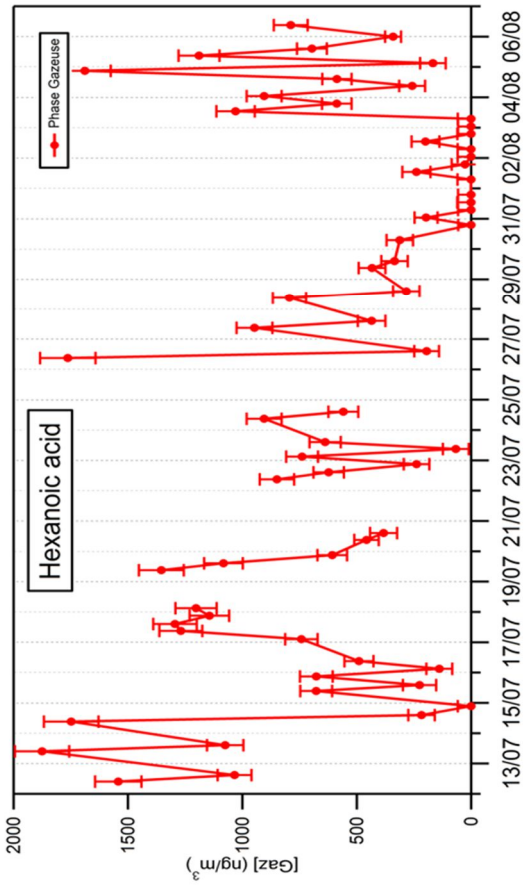


Annexe W (suite)

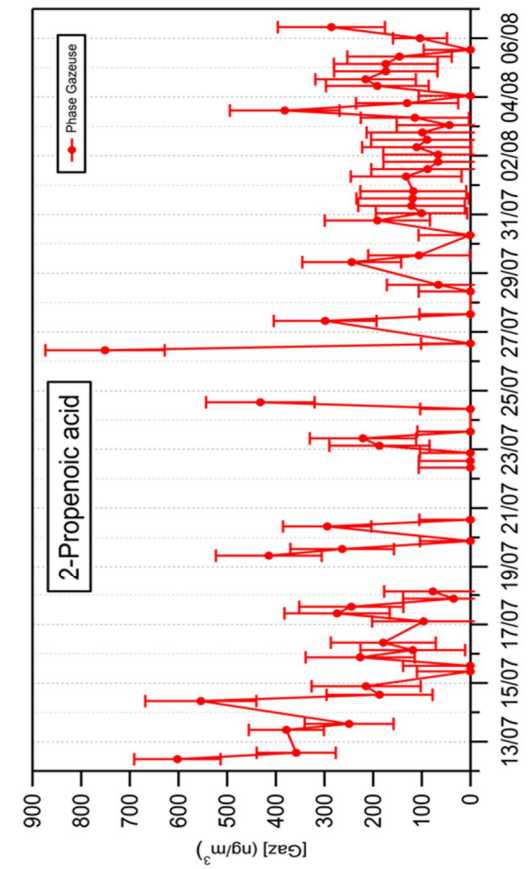


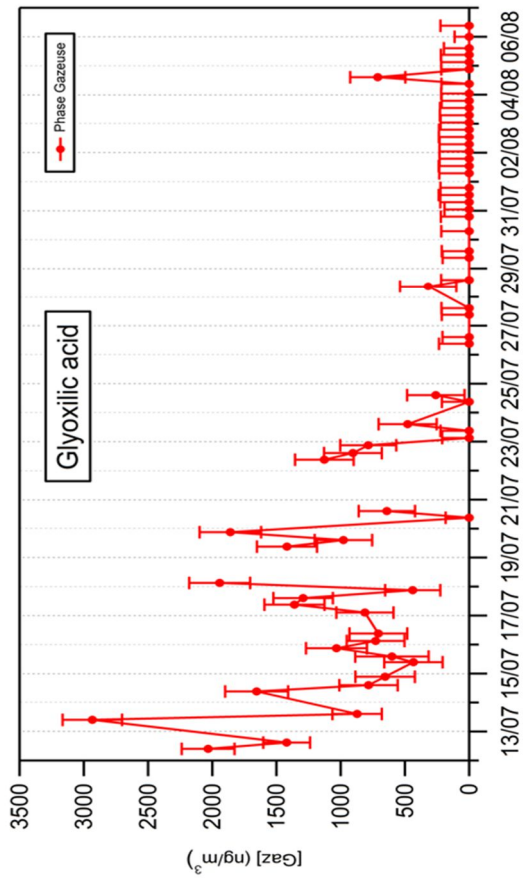


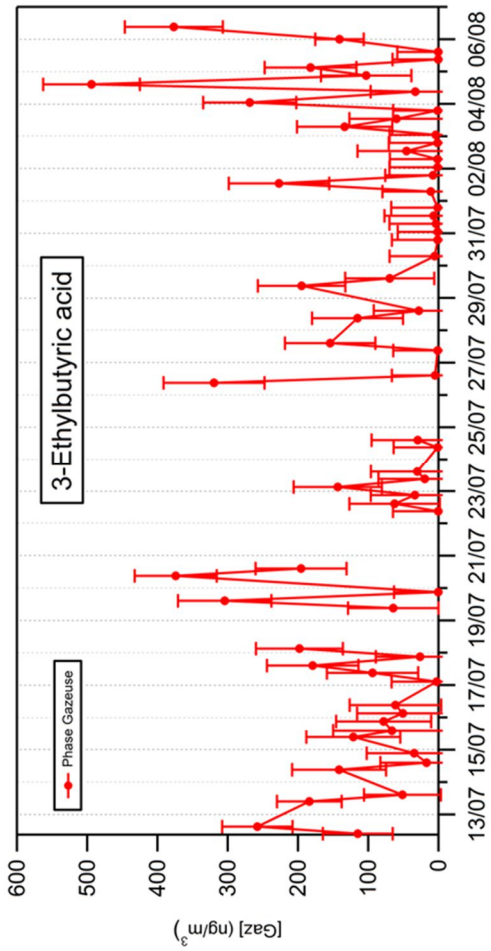




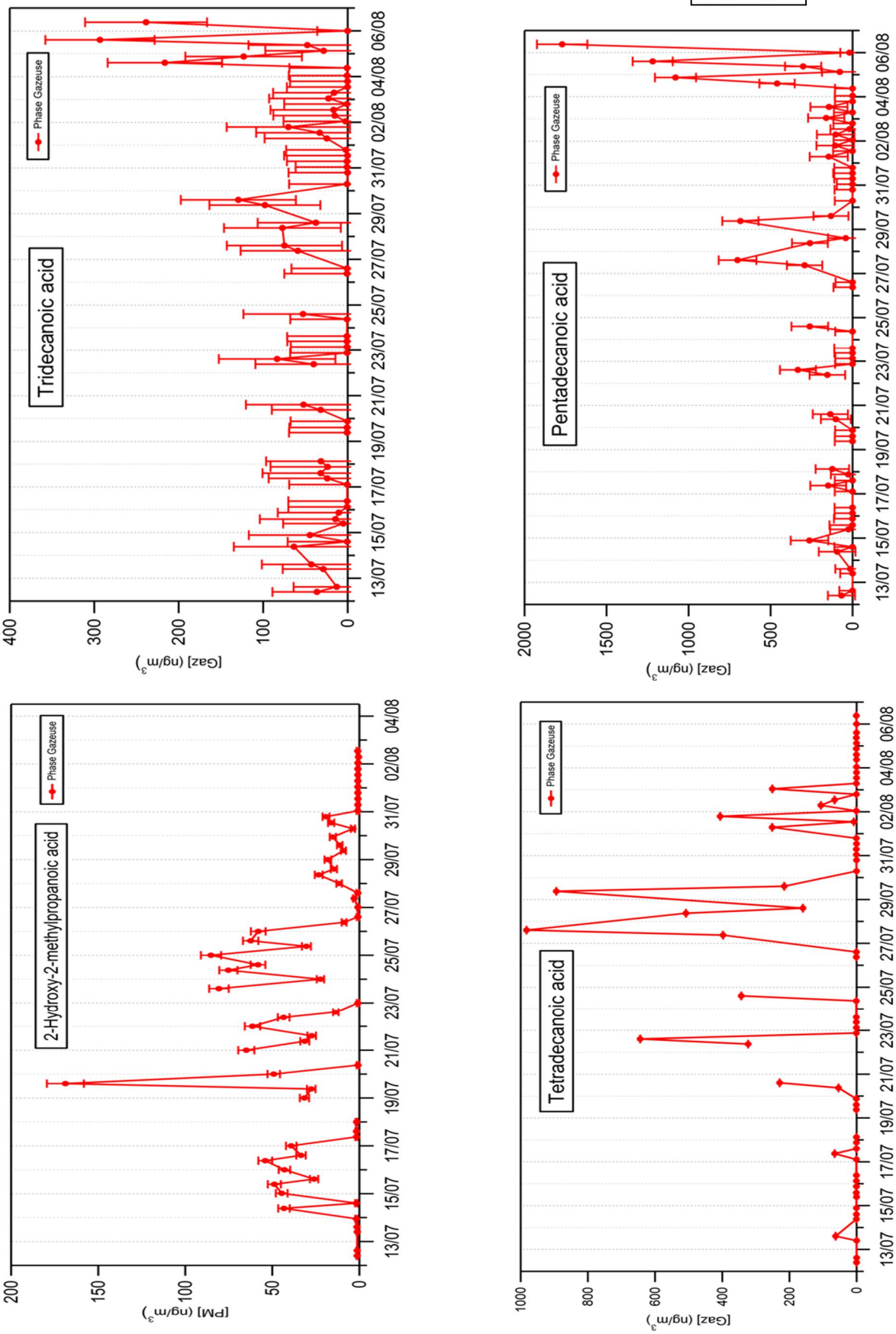
Annexe W (suite)



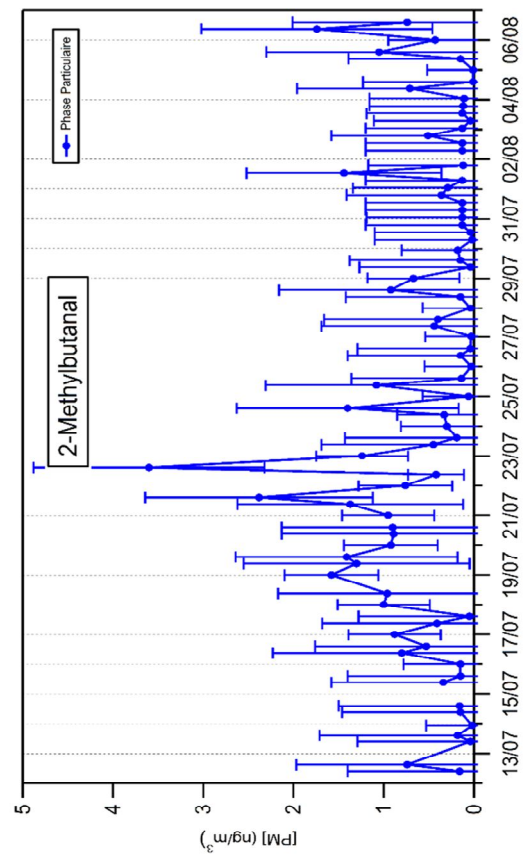


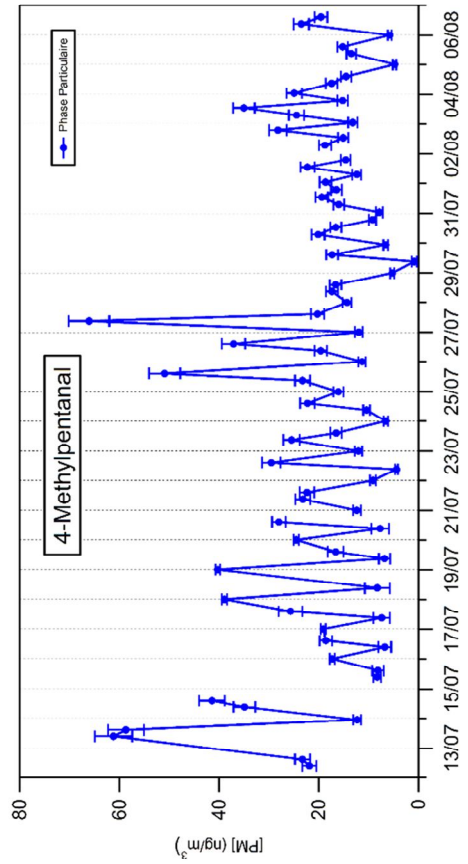


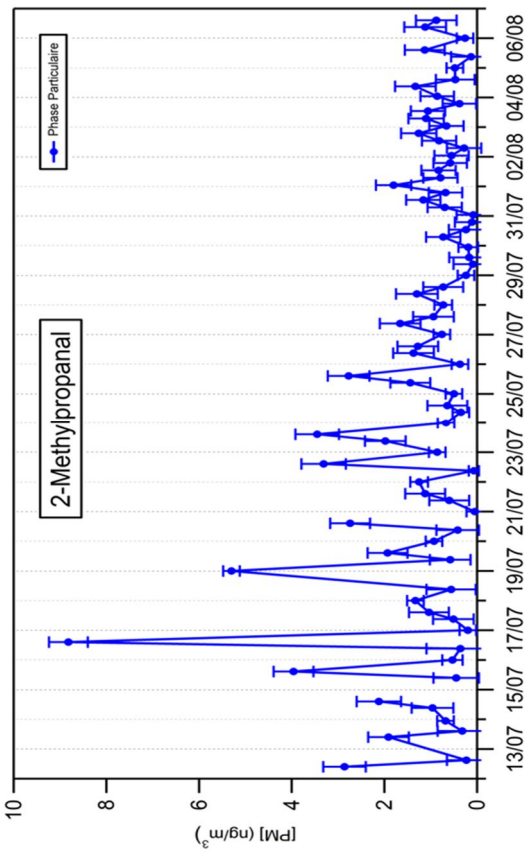
Annexe W (suite)

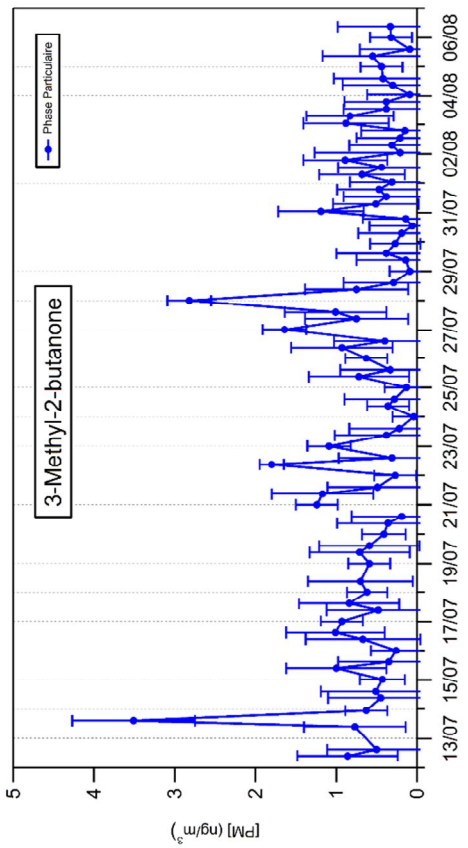


[2]Annexe W (suite)

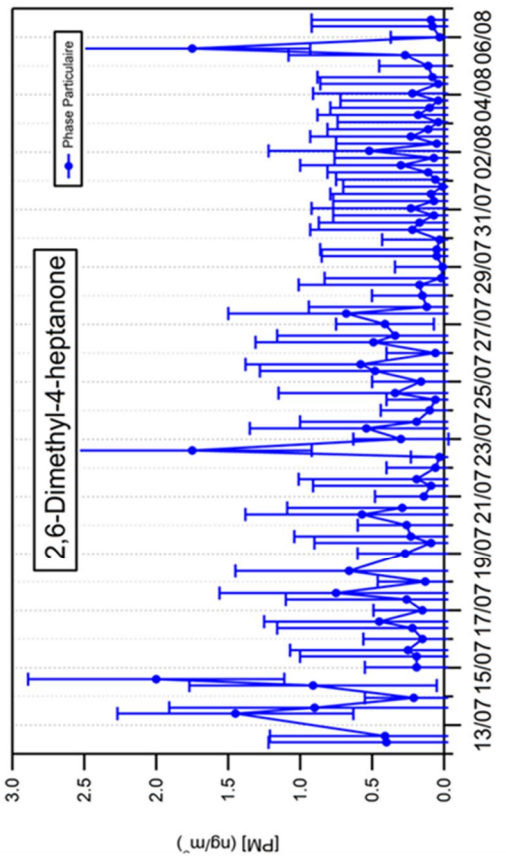


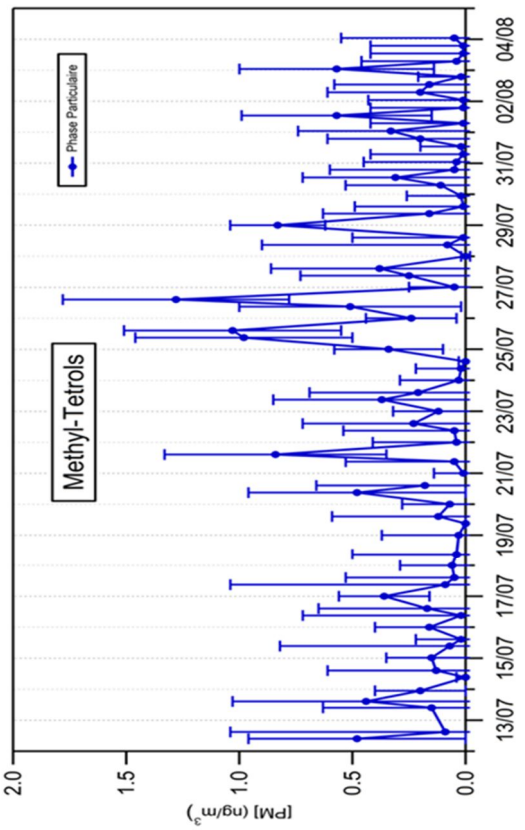


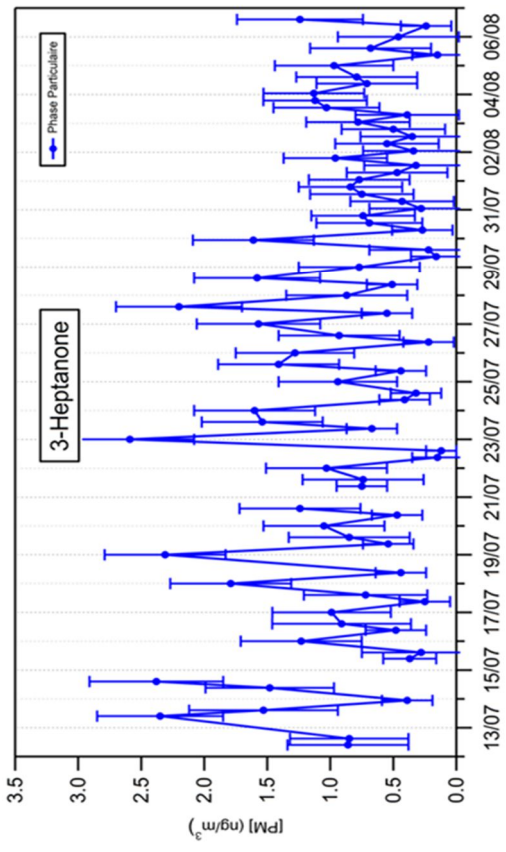


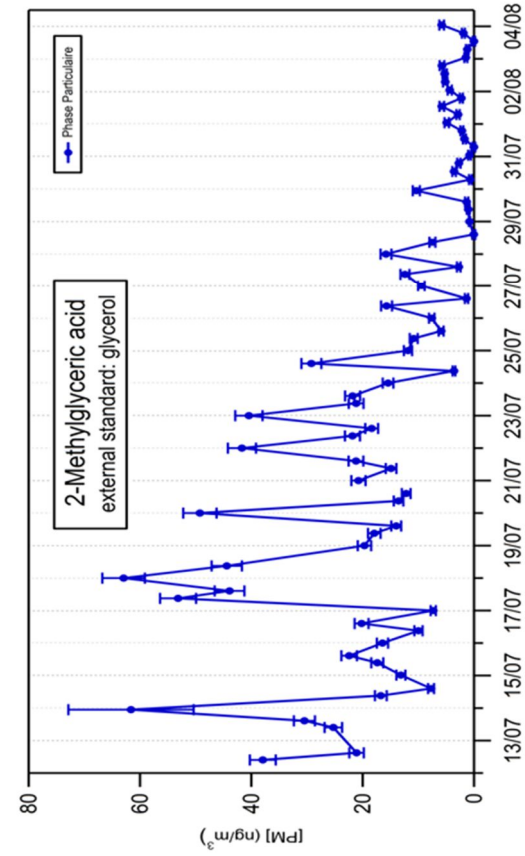


Annexe W (suite)

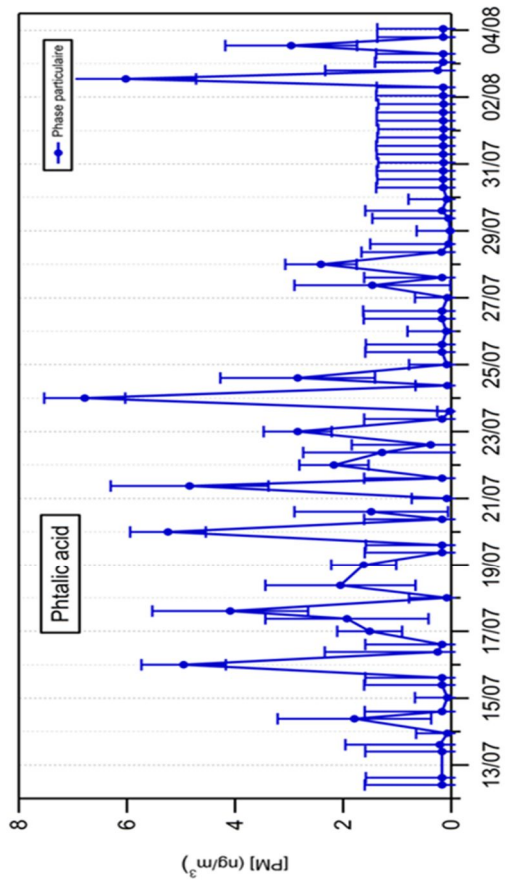


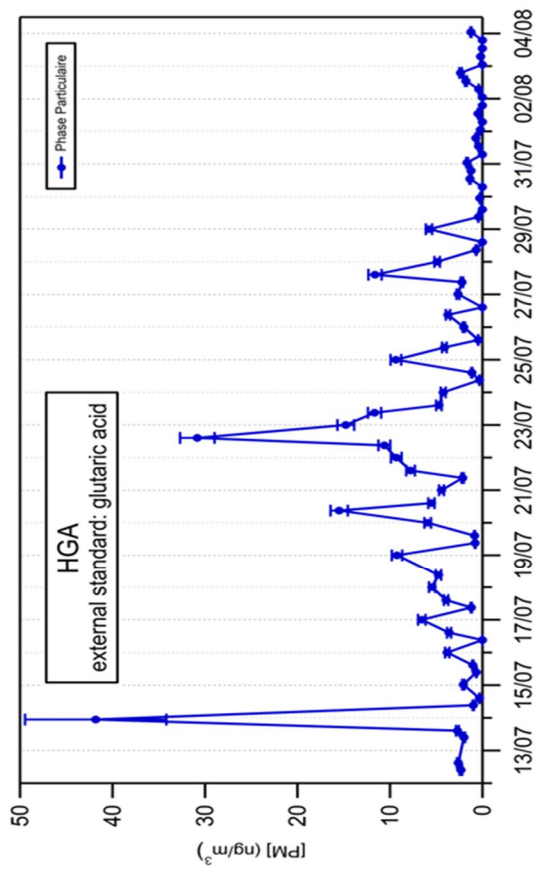


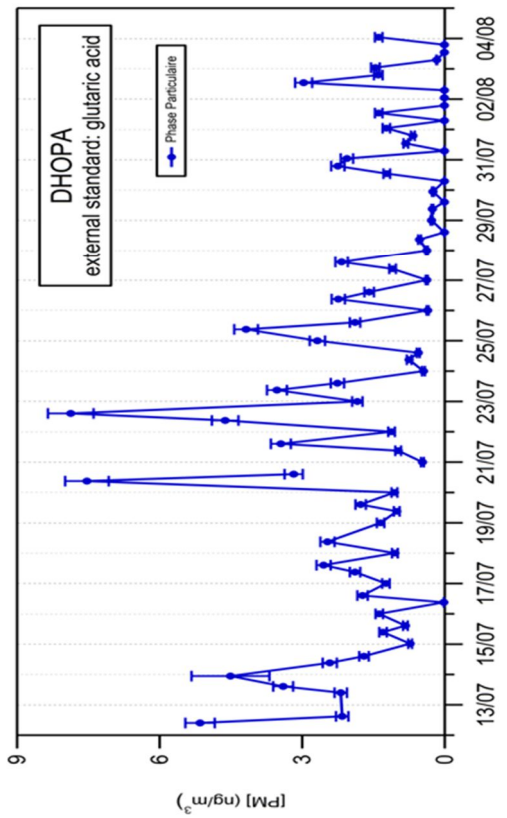


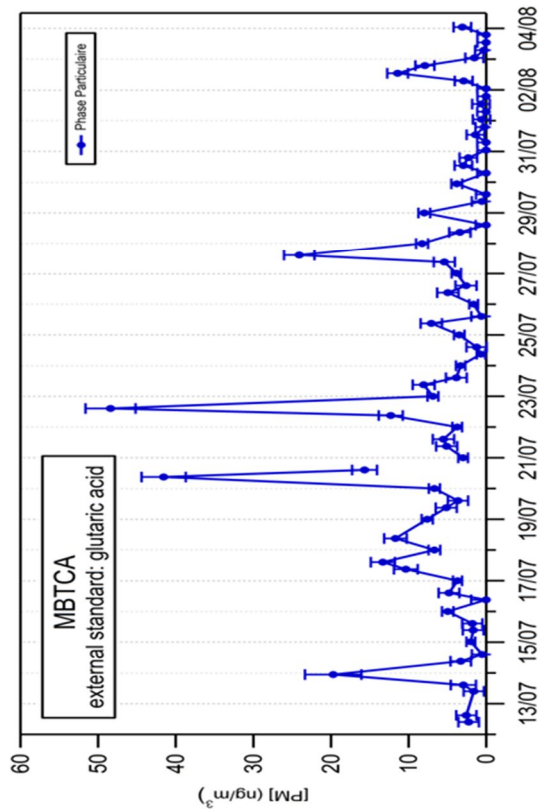


Annexe W (suite)

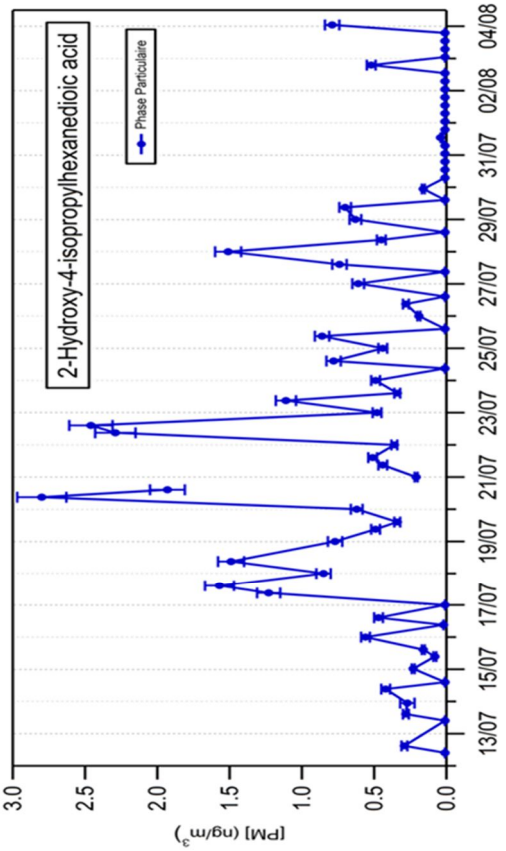


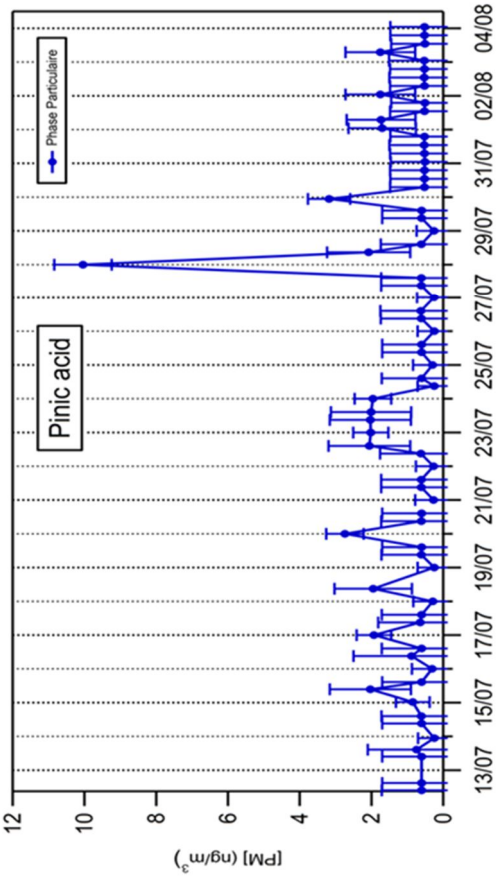


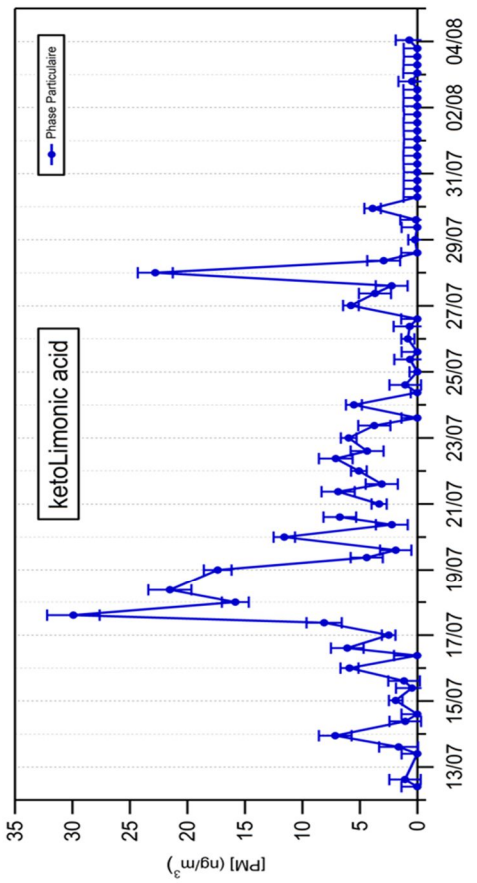


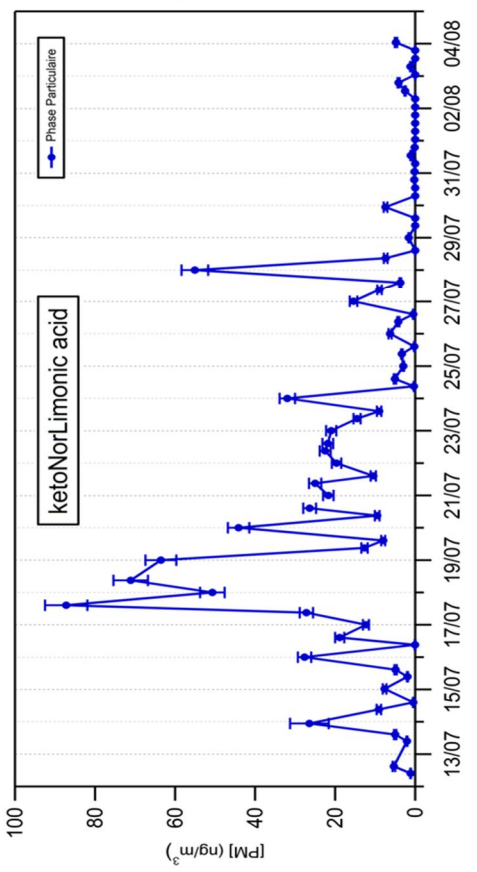


Annexe W (suite)

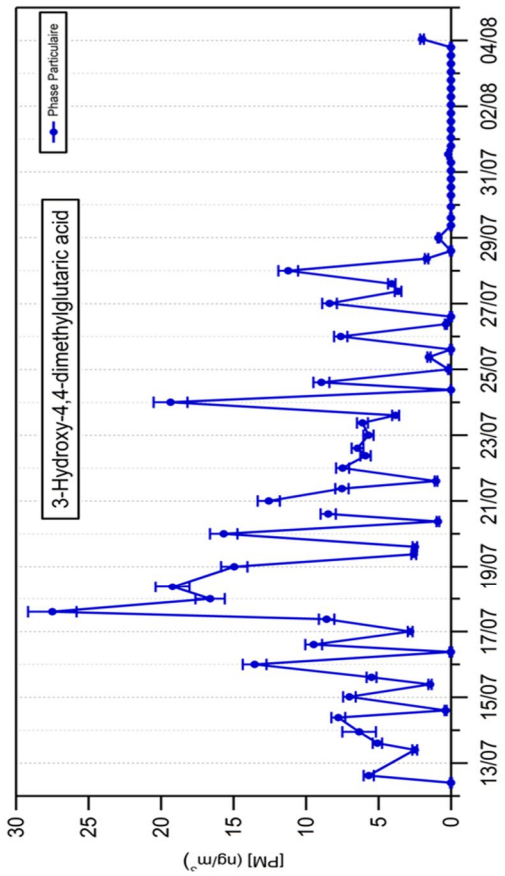


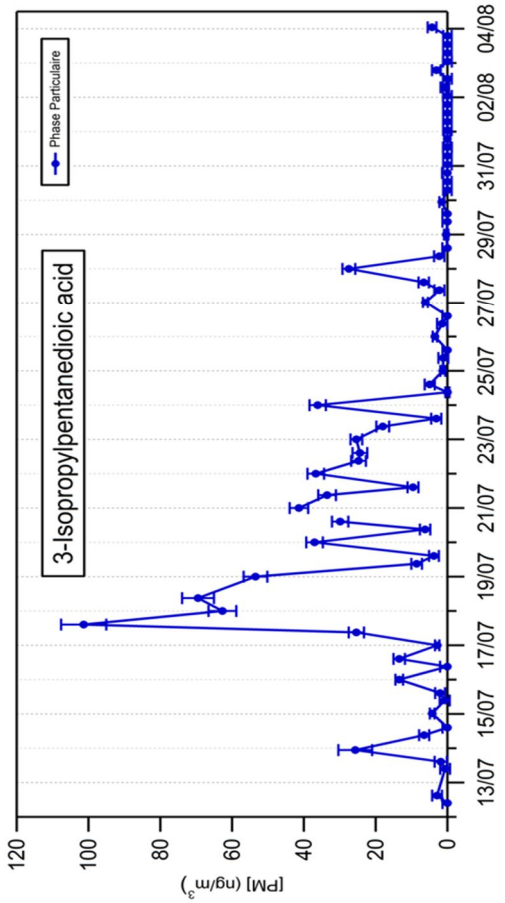


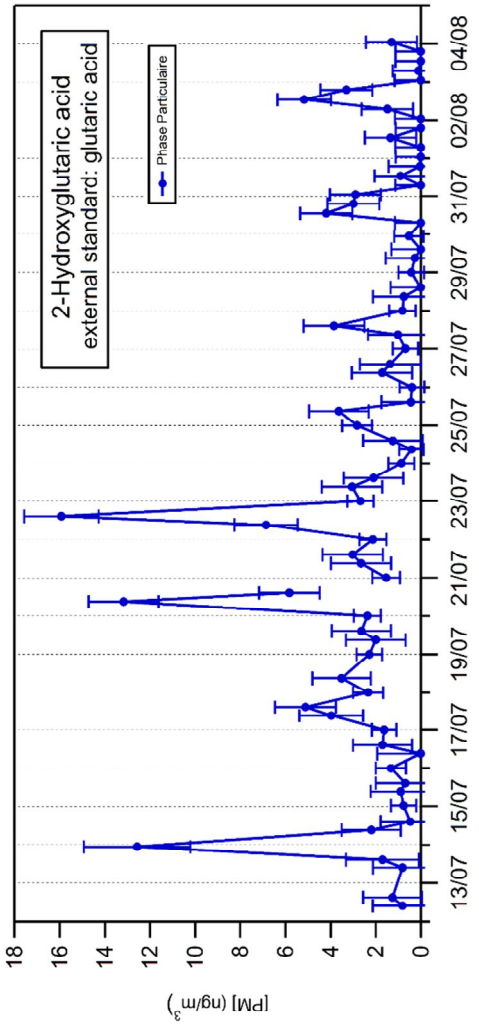




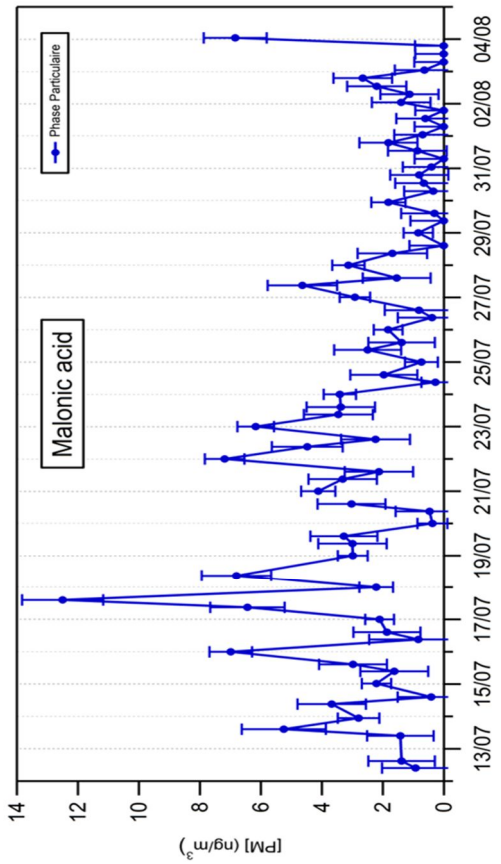
Annexe W (suite)

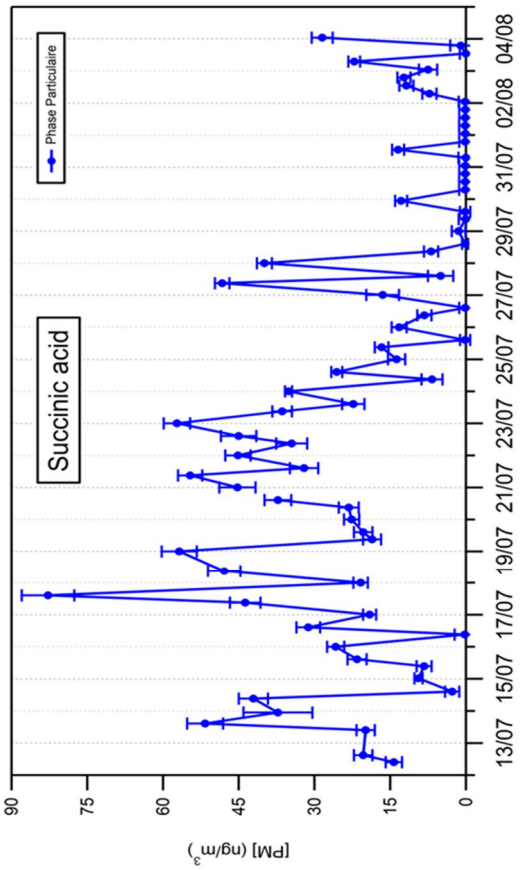


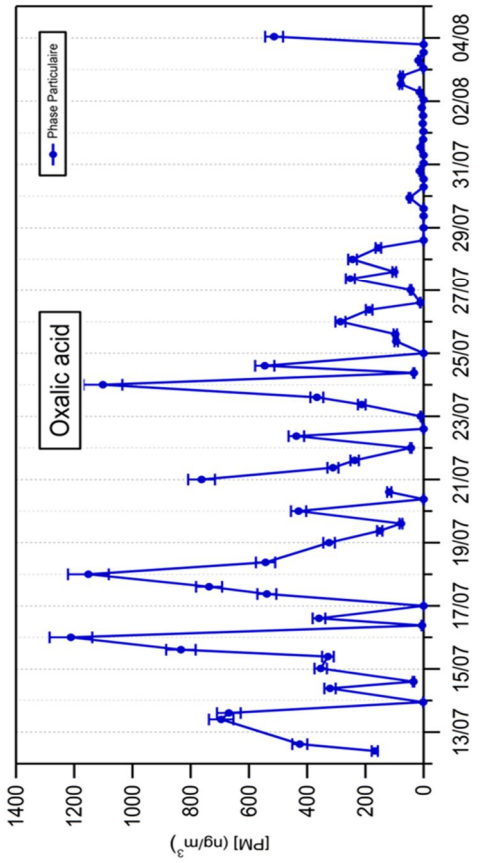


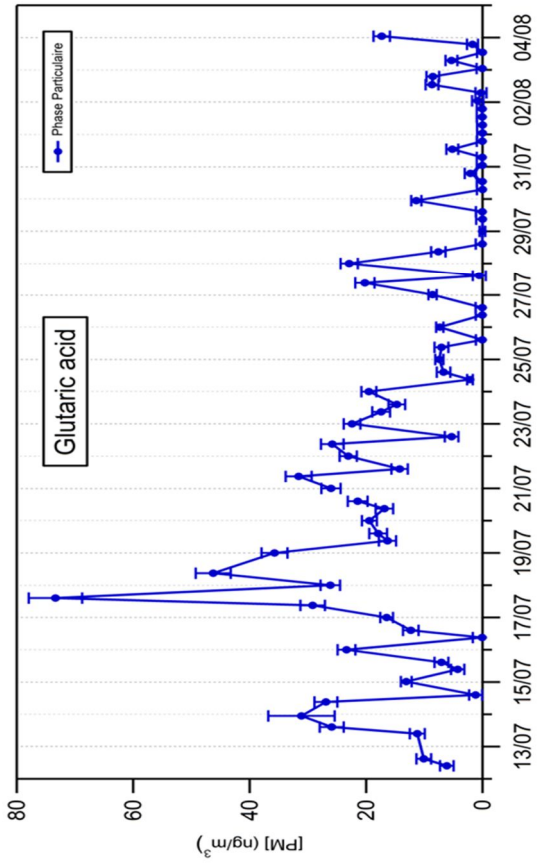


Annexe W (suite)

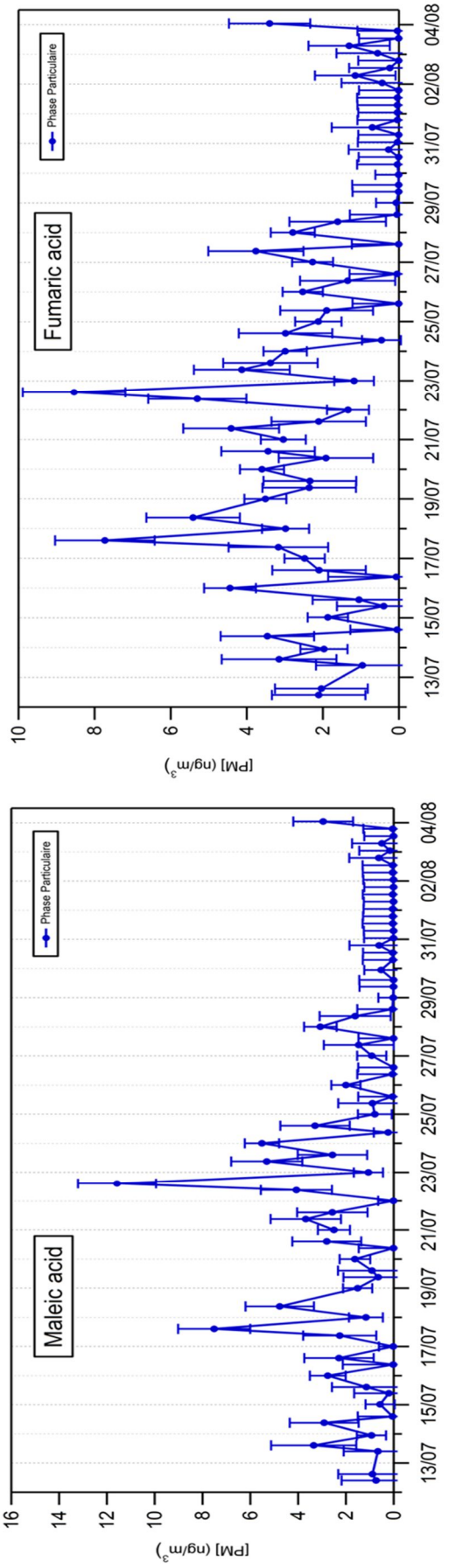




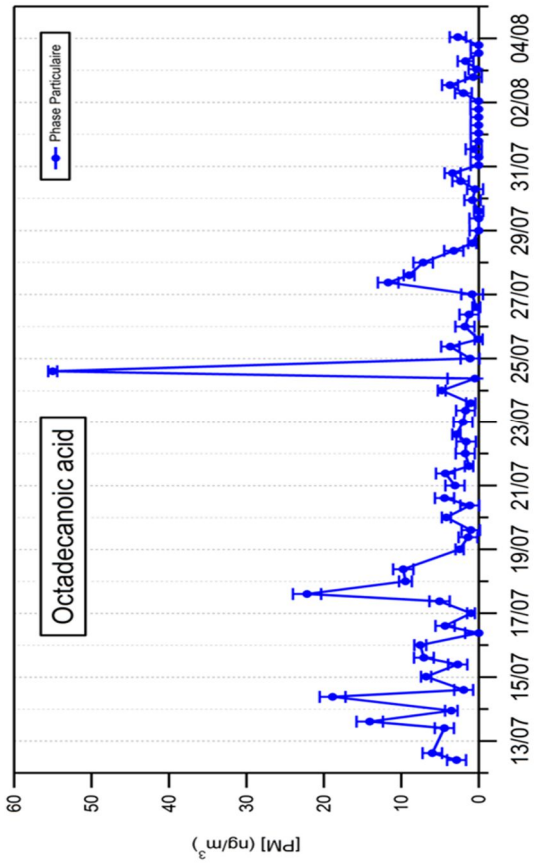


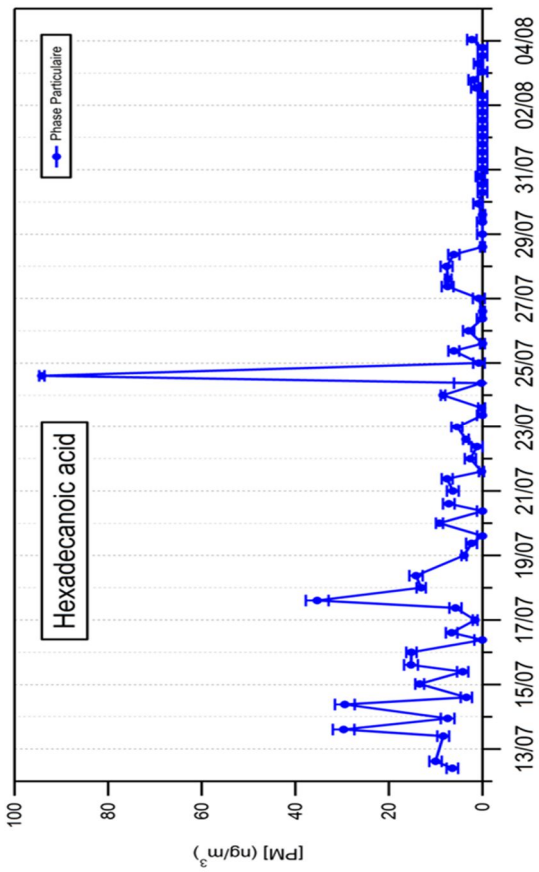


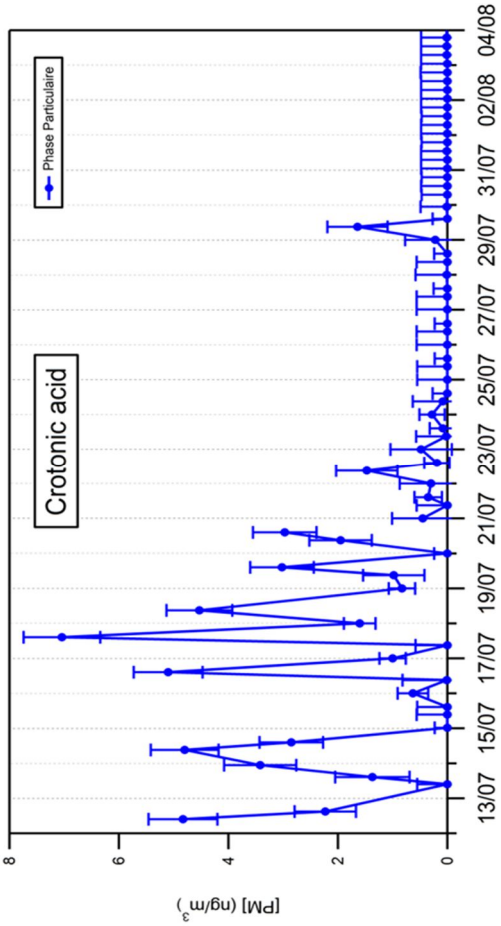
Annexe W (suite)



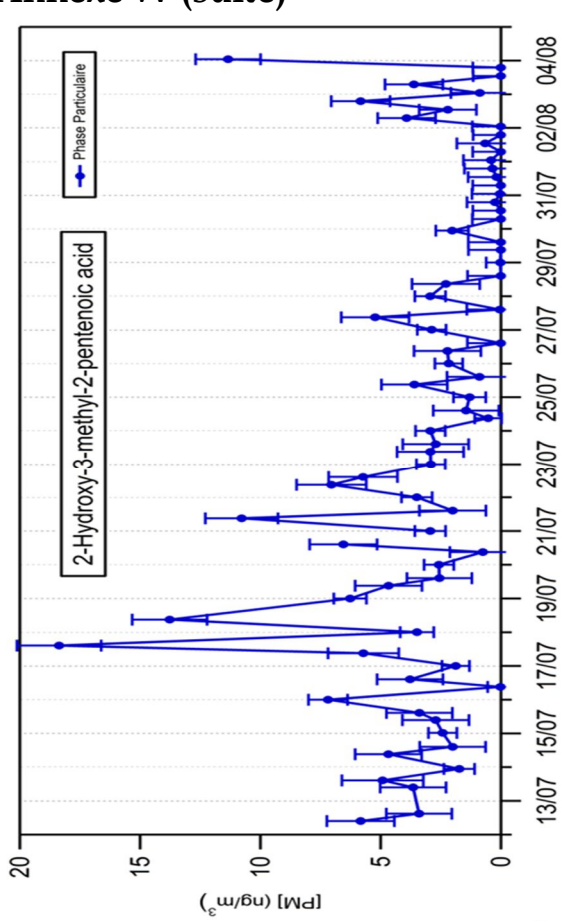
Annexe W (suite)

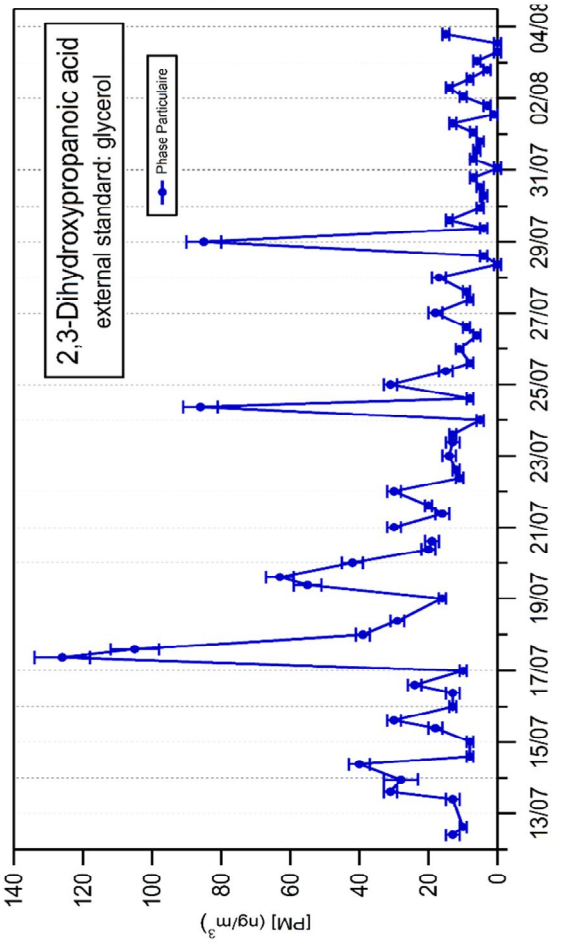




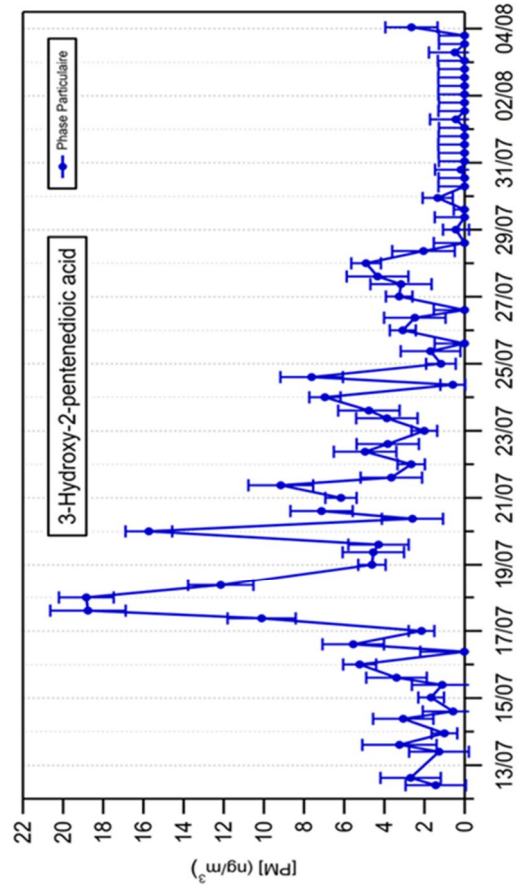


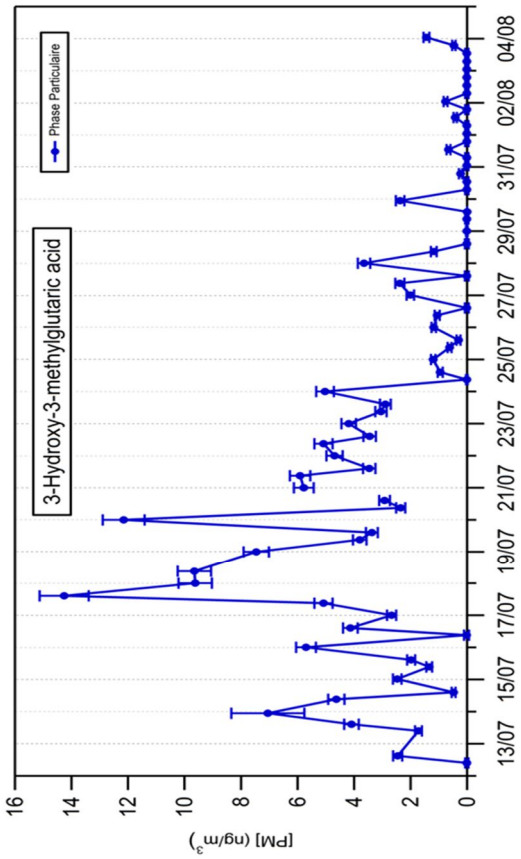
Annexe W (suite)

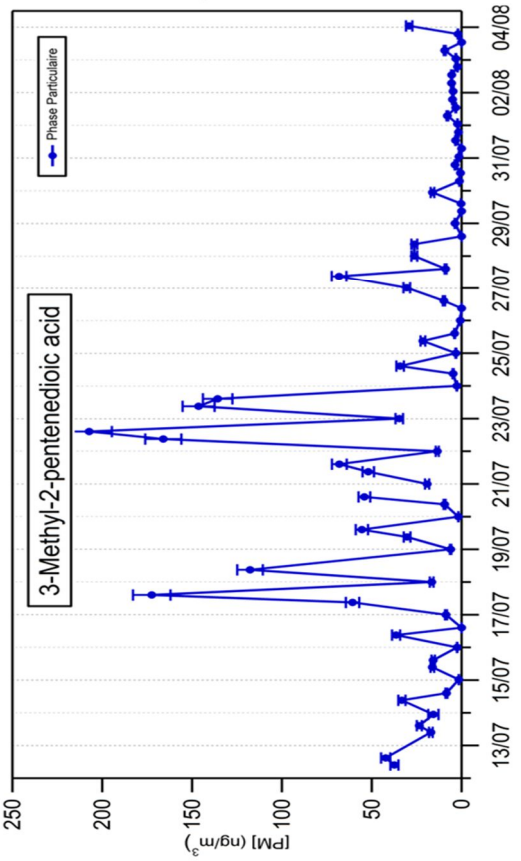


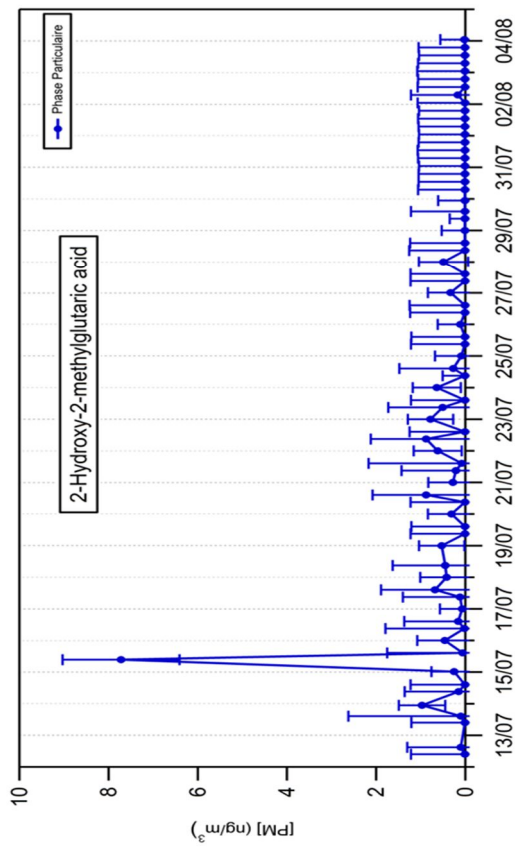


Annexe W (suite)

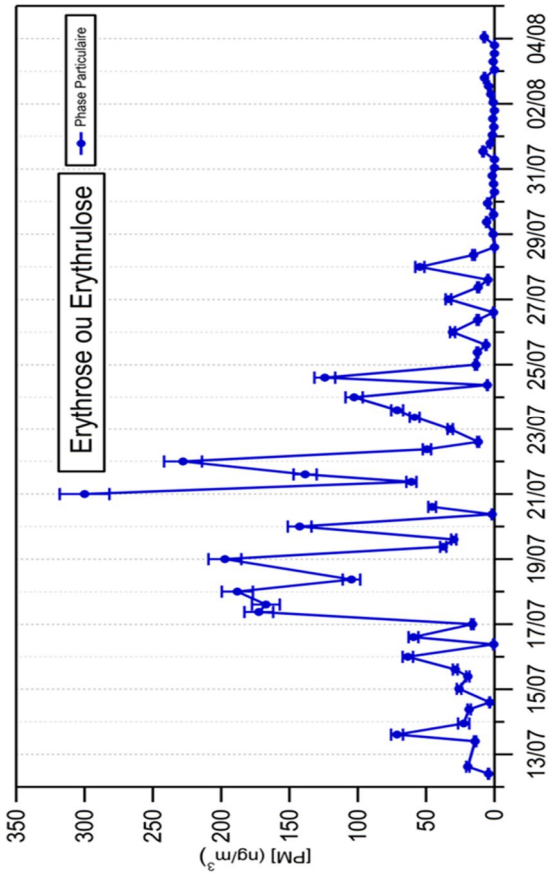


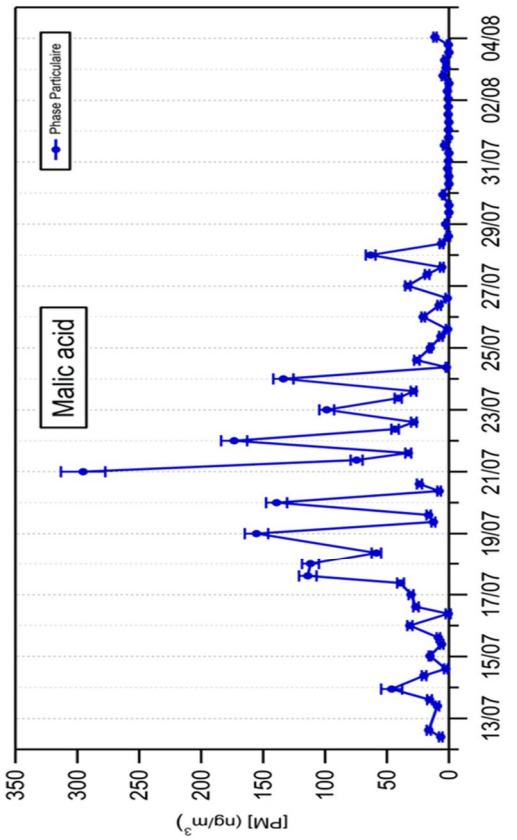


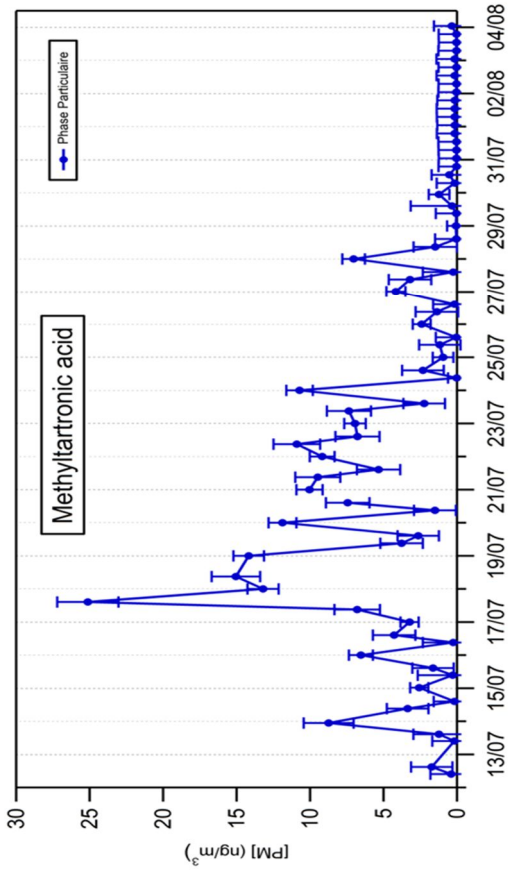




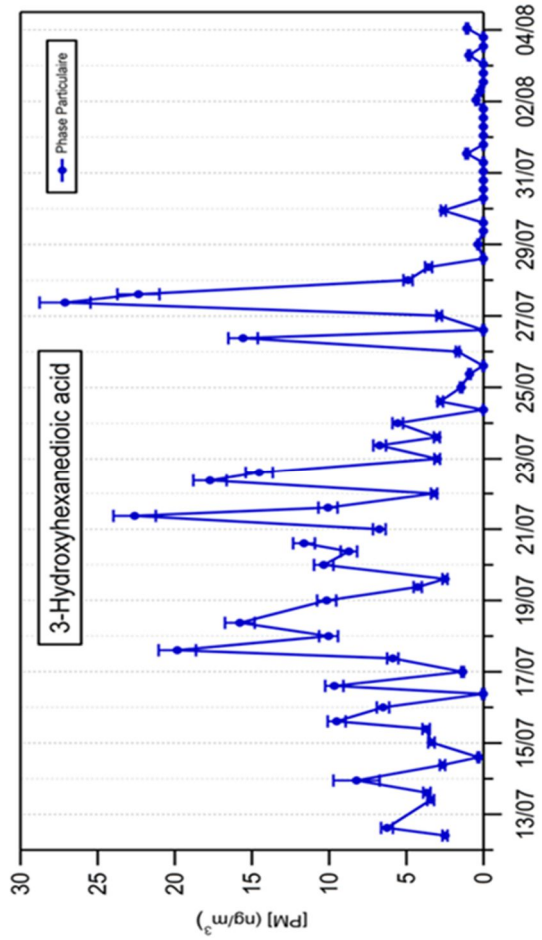
Annexe W (suite)

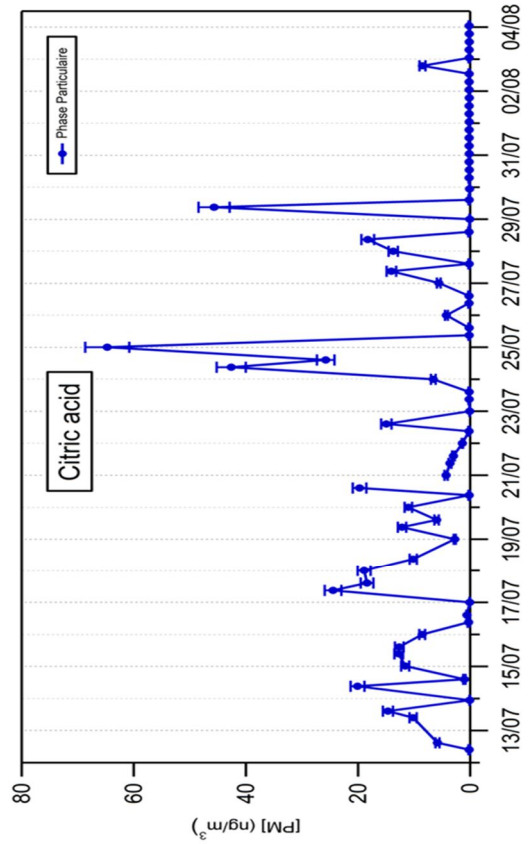


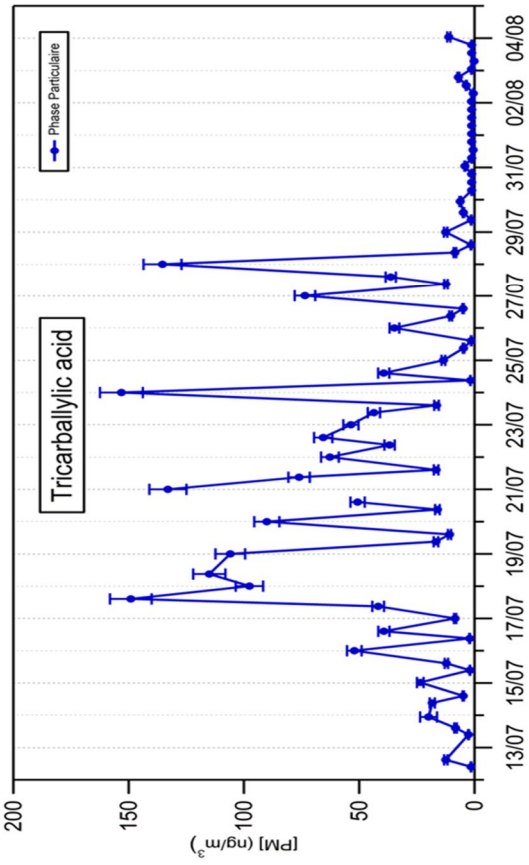




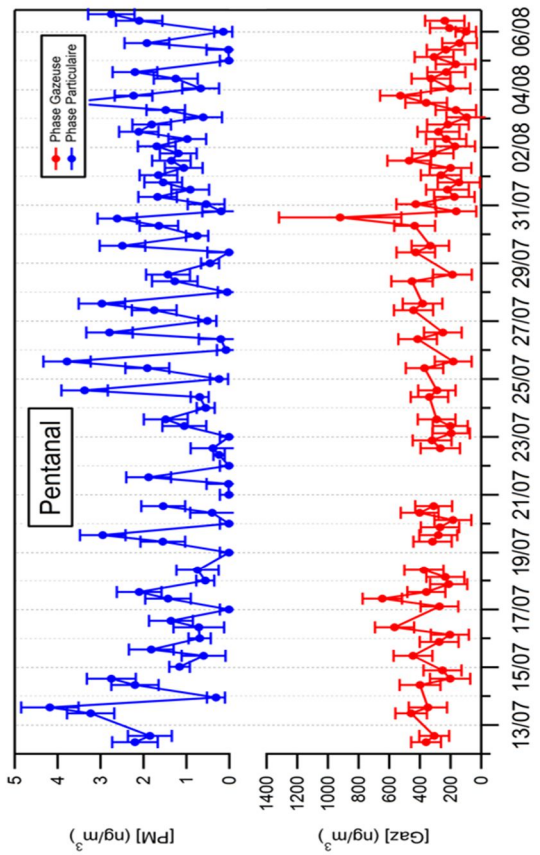
Annexe W (suite)

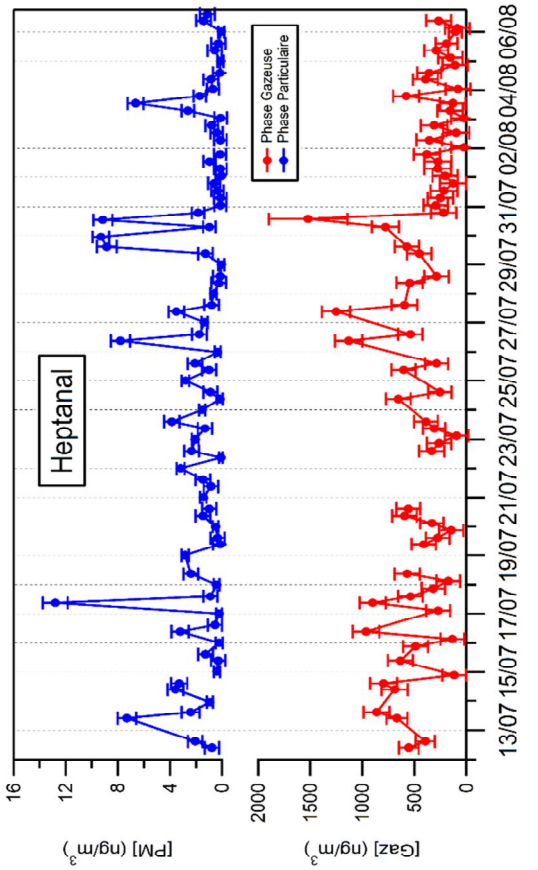


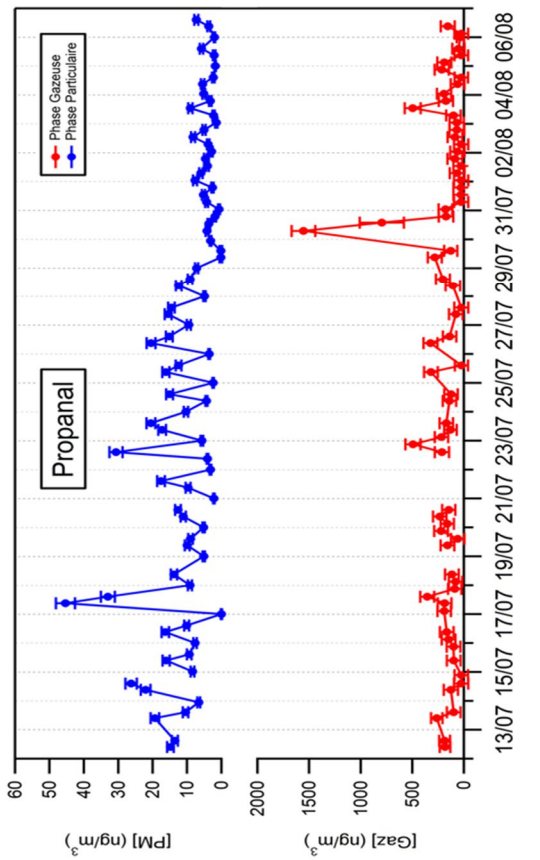


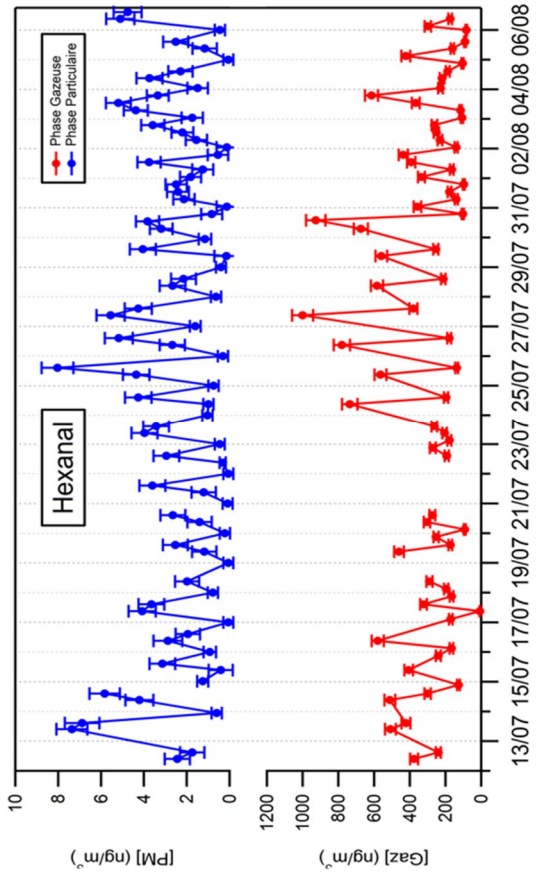


Annexe W (suite)

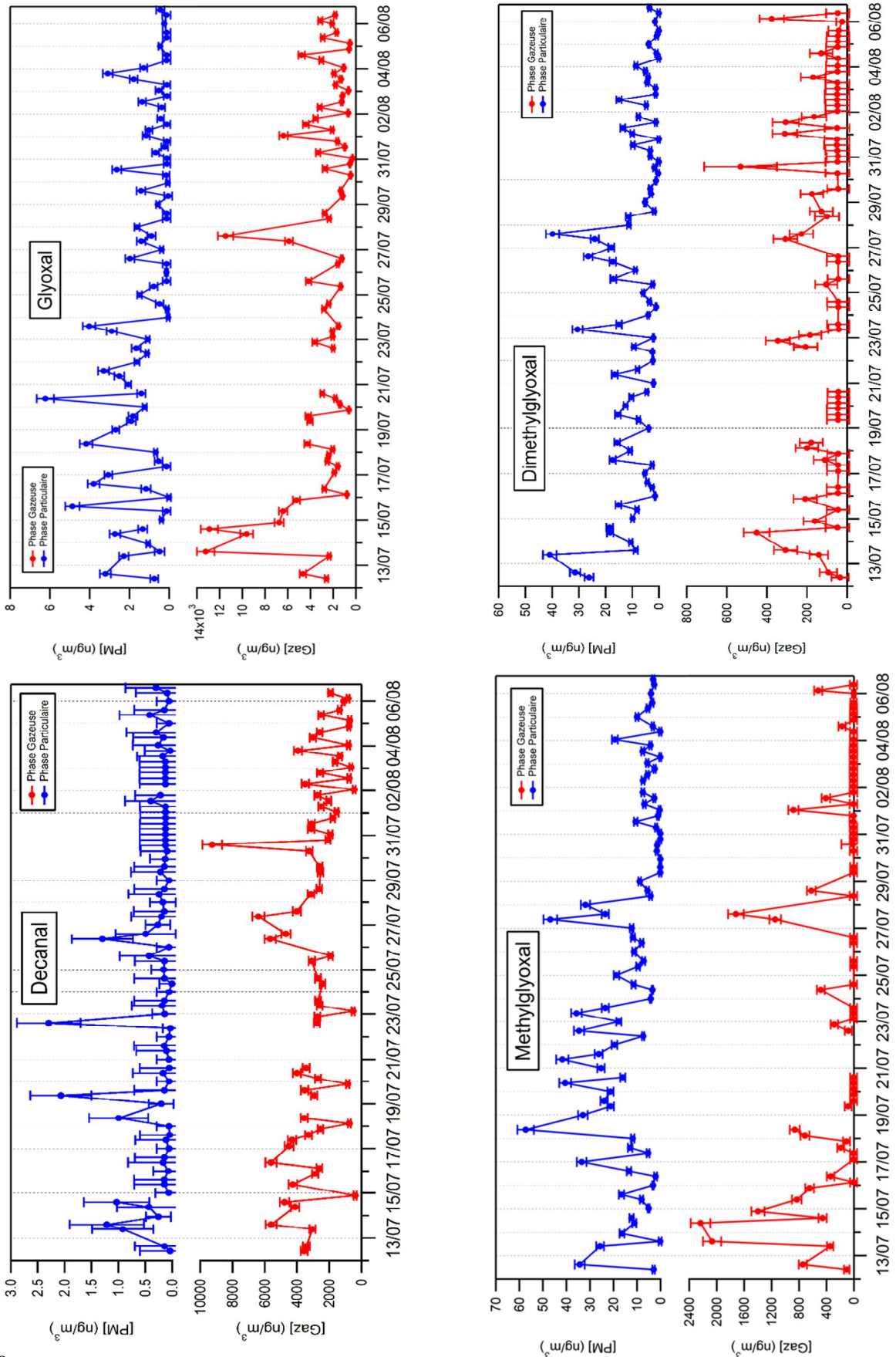




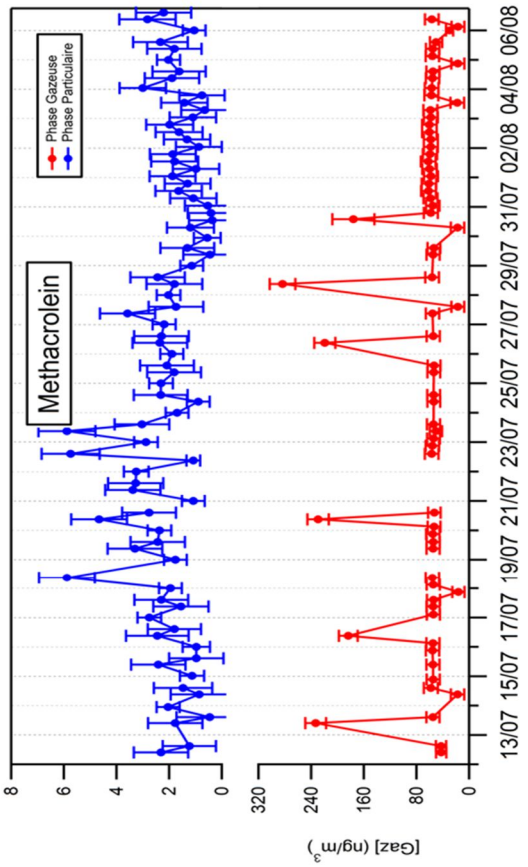


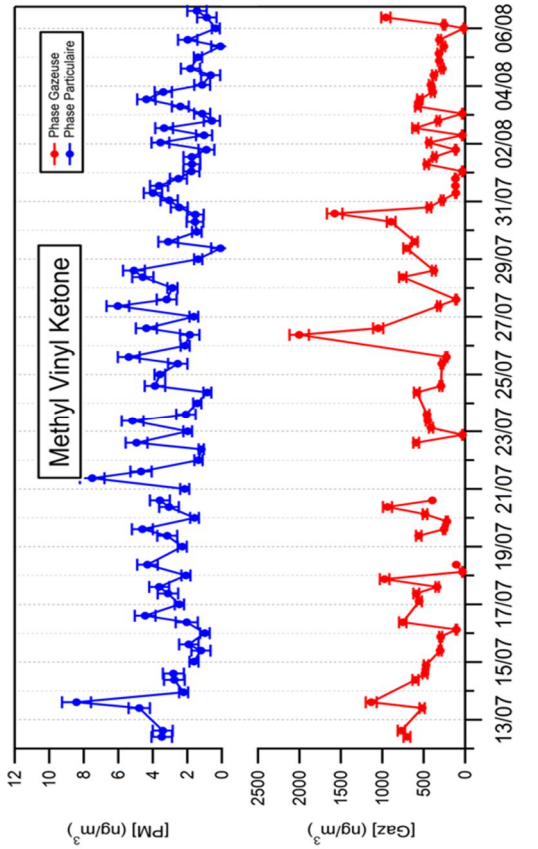


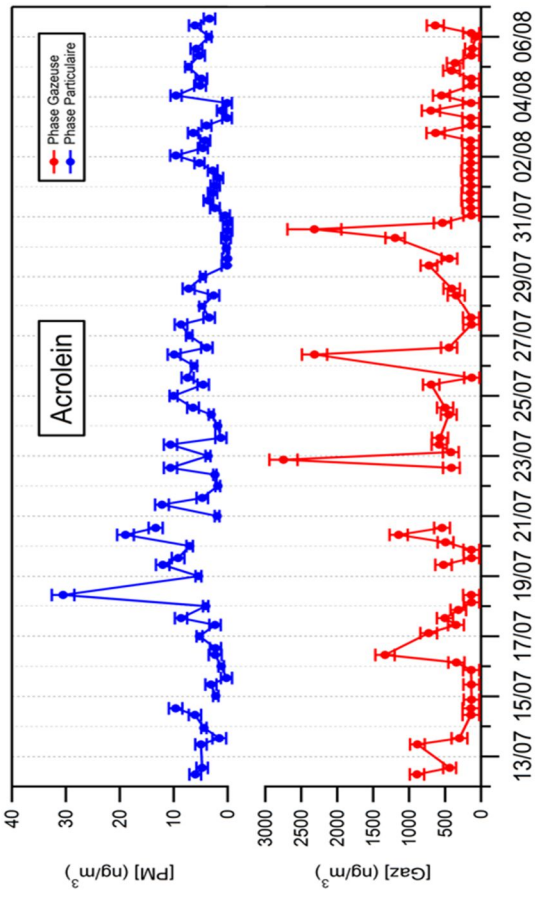
Annexe W (suite)

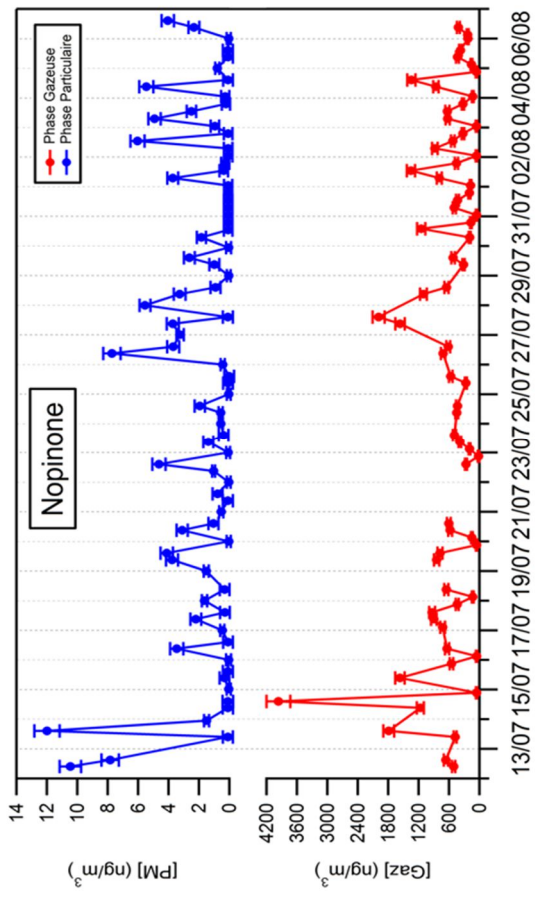


Annexe W (suite)

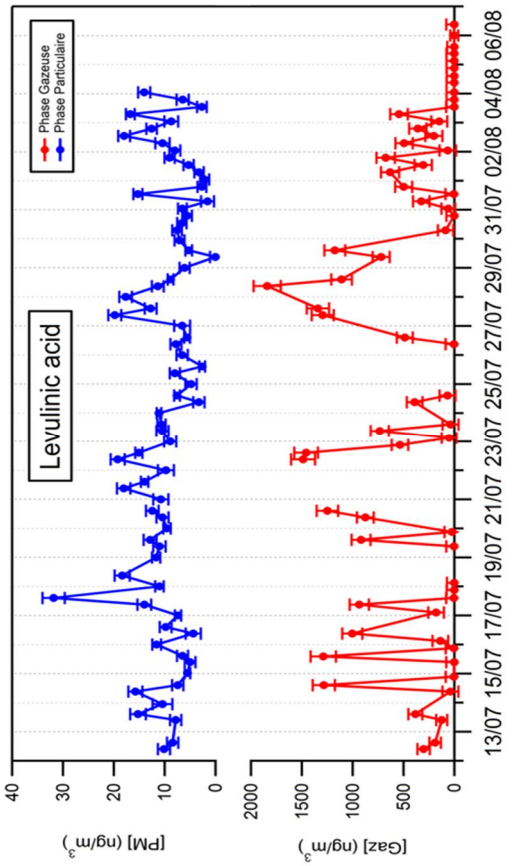


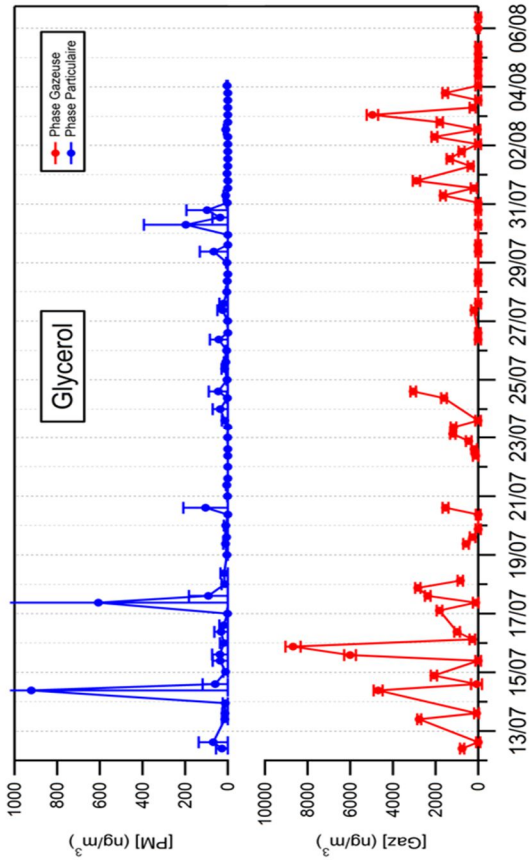


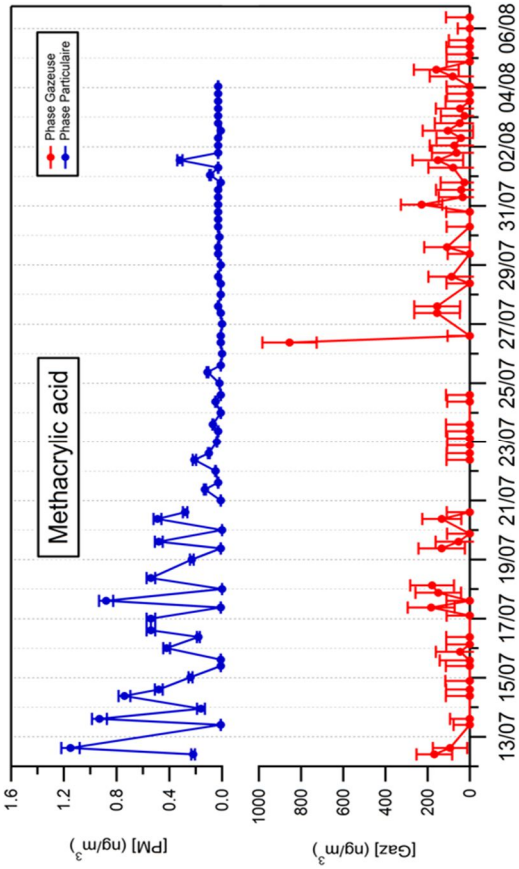


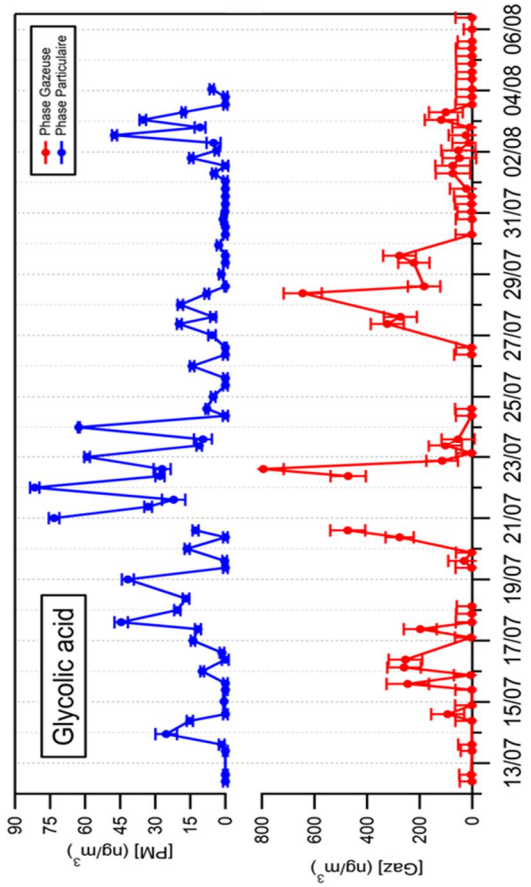


Annexe W (suite)









Résumé

L'aérosol organique secondaire (AOS) est issu de processus d'oxydation des précurseurs gazeux, les composés organiques volatils (COV). Des lacunes persistent encore dans la connaissance des voies de formation et d'évolution de l'AOS et de sa composition chimique à l'échelle moléculaire. Ces différents aspects expliquent en partie la sous-estimation de sa concentration globale par les modèles de chimie atmosphérique. Pour apporter des éléments de réponse à ces problématiques, le bassin méditerranéen a été sélectionné comme région d'étude. Celui-ci est, en effet, caractérisé par une forte photochimie, notamment en été, et des sources de COV très intenses, à la fois biogéniques et anthropiques, réunissant ainsi les conditions favorables à la formation d'AOS dans l'atmosphère. Dans ce contexte, deux campagnes de mesures ont été réalisées dans le cadre des programmes nationaux et européens Canopée et ChArMEx. Grâce au déploiement d'une méthode de prélèvement et d'analyse par TD-GC/MS, la caractérisation de la fraction organique a permis la détermination de plus d'une centaine de composés oxygénés de C_2 à C_{18} en phases gazeuse et particulaire. La complémentarité des jeux de données obtenus avec des méthodes automatiques (PTR-MS, AMS) a permis d'apporter des éléments de réponse sur la réactivité des composés oxygénés vis-à-vis du radical OH, sur la composition de la matière organique sur deux sites aux caractéristiques contrastées et sur la propension de différents précurseurs biogéniques et anthropiques à former de l'AOS. La détermination des coefficients de partage théoriques et expérimentaux apportent également des éléments de réponse quant à la représentation de l'AOS dans les modèles. Pour finir, des corrélations sont également mises en évidence entre les composés quantifiés à l'échelle moléculaire et les facteurs issus du traitement statistique des données ACSM, très utilisées actuellement pour l'identification des sources de PM.

Mots Clés : Aérosol Organique Secondaire (AOS), Bassin Méditerranéen Ouest, Coefficients de Partage, Traceurs, COVO, Échelle Moléculaire

Abstract

Secondary Organic Aerosol or « SOA » is formed in the atmosphere by oxidative process of volatile organic compounds (VOC). Gaps in knowledge of SOA formation and evolution pathways and of molecular characterization still exist. These aspects are an important source of uncertainties and can explain the underestimation of SOA budget calculated by atmospheric models. In order to give new insights on these issues, the Mediterranean basin appears like an ideal area to study SOA. Actually, this region is characterized by high photochemistry, above all during summer season, and by intense VOC biogenic and anthropogenic emissions implying the formation of SOA in the atmosphere. In this context, two field campaigns have been performed in the framework of national Canopée and European ChArMEx projects. Thanks to a sampling and analyzing method by TD-GC/MS, the characterization of organic fraction enables one to determine more than one hundred compounds from C_2 to C_{18} in gaseous and particulate phases. In combination with traditional datasets (PTR-MS, AMS), new insights were brought in reactivity of gaseous oxygenated compounds with OH radical, in chemical composition of organic material in particulate phase and about the contribution of various precursors to the capacity to form SOA. The determination of experimental and theoretical partitioning coefficients gives new information on SOA representation in models. Finally, various correlations between molecular characterization and factors determined from statistic treatment of ACSM data are presented too. These factors are currently used to identify the PM sources.

Key words: Secondary Organic Aerosol (SOA), West Mediterranean Basin, Partitioning Coefficients, Tracers, OVOC, Molecular Characterization