



HAL
open science

Analyse dynamique, en champ proche et à résolution temporelle fine, de l'aérosol submicronique en situation urbaine sous influence industrielle

Shouwen Zhang

► **To cite this version:**

Shouwen Zhang. Analyse dynamique, en champ proche et à résolution temporelle fine, de l'aérosol submicronique en situation urbaine sous influence industrielle. Physique Atmosphérique et Océanique [physics.ao-ph]. Université du Littoral Côte d'Opale, 2016. Français. NNT : 2016DUNK0436 . tel-01548124

HAL Id: tel-01548124

<https://theses.hal.science/tel-01548124v1>

Submitted on 27 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.

N° d'ordre : ULCO 2016.11

UNIVERSITE DU LITTORAL COTE D'OPALE



MINES DOUAI



THESE

présentée en vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

En spécialité : Optique et lasers, Physico-chimie, Atmosphère

par

Shouwen ZHANG

DOCTORAT DELIVRE PAR L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL CÔTE D'OPALE

Analyse dynamique, en champ proche et à résolution temporelle fine, de l'aérosol submicronique en situation urbaine sous influence industrielle

Soutenue le 14 octobre 2016 devant le jury d'examen :

Rapportrice	Valérie GROS, CR (HDR), CNRS-LSCE, Gif-sur-Yvette
Rapportrice	Anne MONOD, PR, LCE, Aix-Marseille Université
Examinatrice invitée	Isabelle CHIAPELLO, CR (HDR), CNRS-LOA, Lille
Encadrant invité	Sébastien DUSANTER, MA, SAGE, Mines Douai
Directrice de thèse	Véronique RIFFAULT, PR, SAGE, Mines Douai
Co-directeur de thèse	Hervé DELBARRE, PR, LPCA, ULCO, Dunkerque

Laboratoires d'accueil :

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE), Mines Douai
Laboratoire Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA), Université du Littoral côte d'Opale

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille1, Artois, ULCO, UVHC, Centrale Lille, Mines Douai)

Thèse financée par le Conseil Régional Hauts-de-France



Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de ma thèse et qui m'ont aidée lors de la rédaction de ce manuscrit.

Tout d'abord, j'adresse mes remerciements à Véronique RIFFAULT, ma directrice de thèse, et Hervé DELBARRE, co-directeur de thèse et directeur du Laboratoire Physico-Chimie de l'Atmosphère, pour le suivi de ces travaux, leurs compétences, leur rigueur scientifique, leur grande disponibilité, et leurs efforts lors de la rédaction.

Je souhaite remercier Patrice CODDEVILLE, directeur du Département SAGE, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire, et Nadine LOCOGE, pour ses conseils durant les présentations orales.

Je remercie également Sébastien DUSANTER, pour toute son aide, ses conseils, sa grande disponibilité et les discussions indispensables pendant cette thèse.

Je présente mes sincères remerciements à Valérie GROS et Anne MONOD, qui ont accepté d'être rapportrices de cette thèse. Je tiens également à remercier Isabelle CHIAPELLO d'avoir examiné ce travail. C'est pour moi un honneur et un plaisir d'avoir eu l'occasion de discuter et d'échanger sur les résultats de mes recherches avec vous.

Je voulais remercier Emmanuel TISON, technicien de Mines Douai, qui m'a accompagnée pendant plus d'un an lors de ma campagne de mesures à Dunkerque. Je te remercie pour ton aide pour résoudre les problèmes techniques et pour tous les déplacements sur le terrain. J'associe à ces remerciements ATMO Nord Pas-de-Calais, qui a accepté de partager la station de mesure à Port-Est (Dunkerque) pour y installer nos instruments de mesure, et particulièrement, Lionel PARINGAUX, pour son aide technique, et Charles BEAUGARD, pour m'avoir fourni les données mesurées par les différentes stations dunkerquoises. Je tiens à remercier Patrick AUGUSTIN et Marc FOURMENTIN, pour les données météorologiques et leur aide sur la dynamique atmosphérique.

Mes remerciements vont aussi à tous les collègues du Département SAGE, pour l'ambiance amicale (francophone et anglophone), leurs encouragements et pour les très bons souvenirs associés aux déjeuners, pauses, soirées bowling...

Enfin, ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner les soutiens de ma famille et de mes amis en Chine.

Résumé

La composition chimique des particules submicroniques (PM_{10}) a été suivie pendant plus d'un an (juil.2013-sept.2014), à résolution temporelle fine (<30 min), à l'aide d'un analyseur ACSM pour la fraction non-réfractaire (organiques, sulfates, nitrates, ammoniums et chlorures) et d'un aethalomètre (carbone suie), complétés par une observation micro-météorologique. Une campagne intensive (juil.2014) a enrichi le jeu de données avec le suivi de composés organiques volatils par analyse PTR-ToFMS. Le site de mesure est de type urbain de fond, sous l'influence d'une large zone industrielle et portuaire. La composition chimique des aérosols a été analysée de manière globale, saisonnière et selon 4 secteurs de vent. L'étude de la conversion SO_2 - SO_4 dans le secteur industriel a montré que ce processus est favorisé à humidité relative élevée (>70%), faible turbulence verticale (σ_w :0-0,5 m s⁻¹) et faible vitesse de vent (0-2 m s⁻¹). A l'aide d'un modèle source récepteur PMF (*Positive Matrix Factorization*), trois sources primaires d'espèces organiques, liées au trafic, à la combustion de biomasse et à la cuisson domestique, ont été identifiées, ainsi qu'une source secondaire. Les analyses PMF saisonnière et par secteur, avec et sans contraintes, ont permis d'identifier 2 facteurs supplémentaires en secteurs marin et industriel. Quelques cas (brises de mer, épisodes de pollution et passages de bateaux) ont été étudiés, permettant dans le dernier cas d'extraire un spectre de masse moyen lié aux émissions des navires, ShOA (*Ship-like organic aerosol*). Ce facteur contribue en moyenne pour seulement 0,5% à la fraction organique particulaire mais jusqu'à plus de 90% sur de courtes périodes.

Mots-clefs : PM_{10} , ACSM, COV, SO_2 , météorologie et micro-météorologie, modélisation sources-récepteur, émissions des bateaux, industrie

Abstract

The chemical composition of submicron particles (PM_{10}) was monitored for over one year (July 2013-September 2014), at high temporal resolution (< 30 min), using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for the non-refractory fraction (NR- PM_{10} : organic, sulfate, nitrate, ammonium and chloride) and an aethalometer for black carbon (BC), together with micrometeorology parameters. An intensive campaign (July 2014) completed the data set including the monitoring of volatile organic compounds by PTR-TOFMS. The chosen site has an urban background typology, under the influence of a large area with industrial and harbor activities. The chemical composition of aerosols was analyzed globally, seasonally and using four wind sectors. A study of the SO_2 -to- SO_4 conversion in the industrial sector has shown that this process is favored at high relative humidity ($> 70\%$), low vertical turbulence (σ_w : $0-0.5$ $m\ s^{-1}$) and low wind speed ($0-2$ $m\ s^{-1}$). Using PMF (Positive Matrix Factorization) source receptor modeling, three primary sources of organic species, related to traffic, combustion of biomass and domestic cooking, have been identified, as well as a secondary source. The seasonal and sector PMF analyses, with and without constraints, helped to identify two additional factors in the marine and industrial sectors. Some specific events (sea breezes, high pollution events and nearby ship movements) were studied, allowing to extract an average mass spectrum associated with ship emissions for the latter, ShOA (Ship-like organic aerosol). This factor only contributes to 0.5% of the particulate organic fraction on average but up to more than 90% over short periods.

Key words : PM_{10} , ACSM, COV, SO_2 , Meteorology and micro-meteorology, source-receptor model, shipping emissions, industry

Table des matières

Introduction générale.....	5
1 Contexte atmosphérique.....	11
1.1 Composés Organiques Volatils (COV)	13
1.1.1 Sources atmosphériques des COV	16
1.1.2 Emissions de COV par secteur en France	17
1.1.3 Emissions de COV par secteur en région Nord-Pas de Calais.....	18
1.1.4 Formation de COV secondaires	20
1.1.5 Impacts sanitaires des COV	22
1.2 Aérosol atmosphérique	23
1.2.1 Granulométrie et composition chimique des aérosols.....	23
1.2.2 Origines et sources d'émissions des aérosols.....	27
1.2.3 Répartition des émissions anthropiques de PM par secteur d'activité.....	29
1.2.4 Mécanismes de formation	31
1.2.5 Effets sanitaires des particules	37
1.3 Phénomènes dynamiques responsables du transport et de la dispersion des polluants	39
1.3.1 Introduction	39
1.3.2 Dimension des phénomènes atmosphériques.....	39
1.3.3 Durée de vie des polluants	41
1.3.4 La turbulence atmosphérique	42
1.3.5 Couche limite atmosphérique (CLA)	45
1.3.6 Phénomènes de brises.....	47
1.3.7 Phénomènes météorologiques à grande échelle	48
1.3.8 Lien entre dynamique atmosphérique et polluants mesurés.....	50
1.4 Travaux réalisés antérieurement sur Dunkerque	51
1.5 Objectifs de la thèse et démarche scientifique retenue.....	53
1.5.1 Objectifs de la thèse	53
1.5.2 Démarche scientifique.....	54
1.5.3 Zone d'étude.....	55
1.5.4 Choix du site de mesure	55
1.6 Conclusions	57
2 Matériels et méthodes	59
2.1 Analyse des COV	61
2.1.1 Principe de la technique PTR-MS (<i>Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry</i>).....	62
2.1.2 Quantification des concentrations par PTR-MS.....	70
2.1.3 Effet de l'humidité sur la réponse du PTR-MS.....	73

2.1.4	Performance de l'instrument	75
2.1.5	Avantages et inconvénients de la technique PTR-MS	76
2.2	Analyse des aérosols.....	77
2.2.1	High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)	78
2.2.2	Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM).....	93
2.2.3	Aethalomètre à deux longueurs d'onde.....	100
2.3	Autres instruments déployés.....	101
2.3.1	Analyseur CO ₂ /CO.....	101
2.3.2	Analyseur SO ₂	102
2.3.3	TEOM-FDMS	102
2.3.4	Analyseur NO _x	102
2.3.5	Analyseur O ₃	103
2.3.6	Analyse de COV par GC-FID	103
2.3.7	Analyse de COV carbonylés par prélèvement sur cartouches DNPH.....	103
2.4	Instruments de mesure de la dynamique atmosphérique	104
2.4.1	Anémomètre ultrasonique	104
2.4.2	Lidar Doppler	106
2.5	Estimation des contributions des sources	108
2.5.1	Modèles sources-récepteur	108
2.5.2	Principe de la factorisation par matrice positive (PMF)	109
2.5.3	Application aux données ACSM.....	112
2.6	Présentation des campagnes de mesures	115
2.6.1	Campagne d'observations longue (LOP).....	115
2.6.2	Campagne d'observations courte (SOP).....	119
3	Caractérisation métrologique du PTR-ToFMS	123
3.1	Génération des gaz étalons	125
3.2	Conditions opératoires du PTR-ToFMS.....	131
3.3	Étalonnage du PTR-ToFMS	136
3.3.1	Dépendance des bruits de fond avec l'humidité.....	137
3.3.2	Dépendance des coefficients de réponse avec l'humidité.....	141
3.3.3	Comparaison des coefficients de réponse obtenus à ceux reportés dans la littérature	149
3.3.4	Mise en œuvre d'un étalonnage relatif pour les acides carboxyliques.....	150
3.3.5	Vérification de la linéarité de la réponse.....	152
3.3.6	Évaluation de la qualité des gaz étalons.....	154
3.4	Évaluation du vieillissement du détecteur	155
3.5	Estimation des limites de détection	157
3.6	Mise en œuvre du PTR-ToFMS sur le terrain	159
3.7	Conclusions	160
4	Descriptive analysis of the Long Observation Period (LOP).....	163
4.1	Measurement coverage and data quality	165
4.2	Submicron aerosol mass concentration and composition.....	173

4.3	Seasonal variations of meteorology and aerosol concentration and composition ...	177
4.4	Analysis of PM ₁ species by wind sectors	183
4.5	Influence of meteorological conditions on ground-based measurements	189
4.6	SO ₂ to SO ₄ conversion.....	195
4.7	Preliminary results of the Short Observation Period (SOP)	201
4.8	Conclusions	214
5	Organic aerosol source apportionment and case studies	215
5.1	Unconstrained PMF Analysis	217
5.1.1	Result for the global campaign.....	217
5.1.2	Seasonal analysis.....	231
5.1.3	Sector analysis.....	237
5.2	Constrained PMF analysis	241
5.2.1	Result for the global campaign.....	241
5.2.2	Seasonal analysis.....	242
5.2.3	Sector analysis.....	246
5.3	Case studies	250
5.3.1	Ship emissions.....	251
5.3.2	Sea breeze events	262
5.3.3	Pollution episodes	265
5.4	Summary.....	270
	Conclusion générale	273
	Annexes.....	279
	Références	315

Introduction Générale

L'atmosphère terrestre est une couche gazeuse d'une centaine de kilomètres d'épaisseur. Très fine à l'échelle de la Terre, elle joue pourtant un rôle essentiel de protection de la vie, en absorbant par exemple le rayonnement ultraviolet, ou en régulant la température du globe. Au fil des décennies, nous prenons conscience, petit à petit, que les activités humaines ont un impact significatif sur l'atmosphère, au point de menacer la santé humaine dans certaines régions fortement exposées à la pollution de l'air, voire, à l'échelle globale, de modifier le climat de manière durable.

La pollution atmosphérique, en particulier dans les grandes villes, n'est pas un problème nouveau depuis l'utilisation du charbon au Moyen Âge. La mauvaise qualité de l'air en milieu urbain est même bien documentée dès la fin du 16^{ème} siècle (Brimblecombe 1987). La Figure 1 permet de se remémorer quelques faits marquants historiques de l'impact de la pollution de l'air depuis la révolution industrielle.

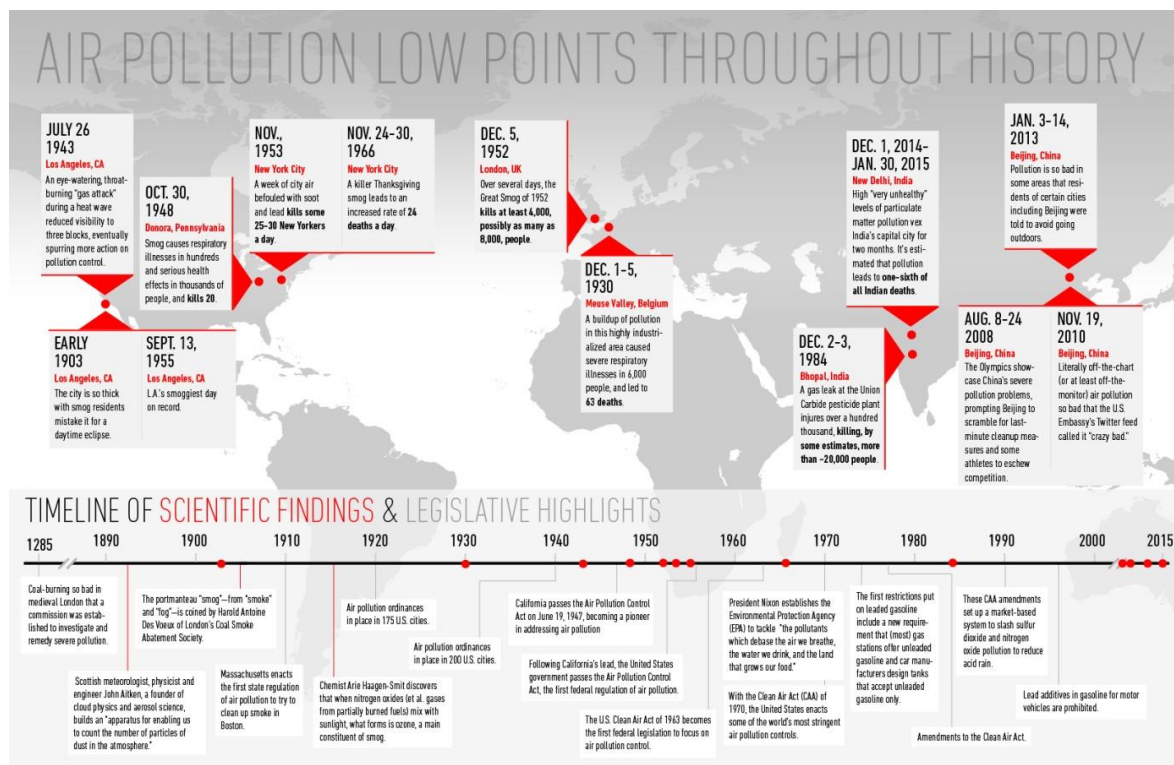


Figure 1 Pires épisodes de pollution de l'air à travers l'Histoire et avancées législatives aux Etats-Unis (Rowell and Rossman 2015)

En 1952, les polluants provenant des usines et cheminées domestiques tuent au moins 4 000 personnes en quelques jours, pendant le « *Great Smog* » de Londres. Depuis les années 1980, la croissance manufacturière et l'urbanisation galopante dans les pays en voie de

développement (Chine, Inde...) provoquent une prise de conscience mondiale de la problématique de la pollution de l'air. A titre indicatif, le rapport de 2014 de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) montre que la pollution atmosphérique cause environ 7 millions de décès par an dans le monde entier (OMS 2014).

A l'échelle globale, les gaz à effet de serre ont également pris une importance majeure à mesure que les prémices d'un changement climatique étaient confirmées par les mesures atmosphériques et les modèles climatiques. La dernière conférence de Paris en 2015 sur le climat est la 21^e conférence des parties (COP 21) de la convention-cadre des Nations Unies sur le changement climatique (CCNUCC), qui fixe l'objectif d'une limitation du réchauffement mondial compris entre 1,5°C et 2°C d'ici 2100.

Ces constats ont conduit les pouvoirs publics à définir des seuils réglementaires pour les polluants majeurs, à mettre en œuvre des outils de suivi, et à mettre en œuvre des législations adaptées afin de réduire le niveau de pollution en cas de dépassement. En Europe, la Directive 2008/50/CE définit un nombre limité de polluants réglementés gazeux, comme le dioxyde de soufre, les oxydes d'azote, l'ozone, le benzène, le monoxyde de carbone, et les particules (dont certains métaux traces). Les composés organiques en phases particulaire et gazeuse restent une fraction encore mal documentée en raison de la grande variété des espèces et de leur forte variabilité spatiale et temporelle dans l'atmosphère, nécessitant des moyens expérimentaux conséquents.

Les aérosols atmosphériques, d'origines naturelle et anthropique, ont été largement étudiés pour leur influence sur le changement climatique, en raison de leurs propriétés optiques (diffusion et absorption de la lumière du soleil) et leur rôle en tant que noyaux de condensation dans la formation des nuages (Flossmann et al. 1985, Ghan and Schwartz 2007). Les aérosols présentent également des impacts sur la santé humaine (Pope et al. 2009, Kelly and Fussell 2012) et les écosystèmes (Niyogi et al. 2004). En raison de leurs différentes capacités de pénétration dans le système respiratoire, les particules sont classés comme PM₁₀, PM_{2,5} et PM₁, selon leur diamètre aérodynamique respectivement inférieur à 10, 2,5 et 1 micron. L'Organisation Mondiale de la Santé estime ainsi que les particules PM_{2,5} contribuent à environ 0,8 million de décès par an, représentant la 13^{ème} cause de mortalité (OMS 2002, Cohen et al. 2005, Elder et al. 2009). En milieu urbain, les particules PM₁ jouent un rôle accru sur la santé humaine relativement aux PM_{2,5} : (i) elles sont susceptibles de pénétrer plus avant dans la région alvéolaire, (ii) leur composition chimique est déterminée par les sources

anthropiques et (iii) la réponse inflammatoire est plus forte (Ramgolam et al. 2009, Kelly and Fussell 2012).

Les activités industrielles sont des sources importantes de PM anthropiques (Taiwo et al. 2014b, Riffault et al. 2015). En Europe, les procédés industriels représentent respectivement la troisième (9,1%) et la deuxième (28,6%) source principale de PM_{2,5} et PM₁₀ (EEA 2015). La région Nord-Pas de Calais (NPdC), d'intérêt dans cette étude, est fortement industrialisée, les activités industrielles contribuant respectivement à 68 et 61% des émissions de PM_{2,5} et PM₁ dans l'agglomération de Dunkerque (AtmoNPdC 2012). De plus, la région est souvent exposée à des niveaux élevés de particules PM₁₀, soit au total 53 jours, où les niveaux d'information ou de recommandation ont été dépassés dans la région et 4 jours dans l'agglomération de Dunkerque en 2014 (AtmoNPdC 2015).

Ce travail porte sur l'étude des sources de l'aérosol atmosphérique dans la zone urbaine de Dunkerque, influencée par des émissions industrielles, résidentielles et marines, et sur l'évolution temporelle fine de ce carbone organique en relation avec différentes situations météorologiques. Il a été réalisé dans deux laboratoires de recherche: le département « Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement » (SAGE) de Mines Douai et le Laboratoire de Physico-Chimie de l'Atmosphère (LPCA) de l'Université du Littoral Côte d'Opale. Cette thèse est cofinancée par la Région Nord-Pas de Calais et Mines Douai. Elle s'inscrit dans le cadre des travaux engagés dans le Labex « *Chemical and Physical Properties of the Atmosphere* » (CaPPA) financé par l'Agence Nationale de la Recherche au titre du Programme Investissements d'avenir (ANR-11-LABX-0005-01).

Le manuscrit est organisé en 5 chapitres. Le premier chapitre commence par introduire le contexte atmosphérique qui définit les COV et les aérosols, leurs sources d'émission, leurs mécanismes de formation, et leurs impacts sanitaires. Ensuite, les phénomènes dynamiques sont introduits afin de mieux comprendre le transport et la dispersion des polluants. Les objectifs de ce travail, la démarche scientifique retenue et une description rapide de la zone d'étude sont détaillés à la fin du chapitre.

Le deuxième chapitre présente les méthodes d'analyse et de mesure des COV, des particules et des paramètres dynamiques. Ensuite, la méthode statistique de modélisation sources-récepteur qui a été appliquée pour estimer les sources d'émission en particules submicroniques organiques est présentée en détail. Enfin, les deux campagnes de mesures réalisées au cours de cette thèse sont décrites.

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation métrologique du PTR-ToFMS (*Proton Transfer Reaction-Time of Flight Mass Spectrometer*) utilisé pour mesurer les COV. Les expériences en laboratoire ont porté sur la caractérisation du zéro de l'instrument, la détermination des coefficients de réponse pour 18 hydrocarbures et COV oxygénés, l'influence de l'humidité et une évaluation des limites de détection.

Le quatrième chapitre présente les résultats descriptifs de la campagne d'observations longue (juillet 2013 –septembre 2014). La qualité des données et la couverture des mesures sont présentées dans un premier temps. La concentration massique et la composition chimique des aérosols sont ensuite discutées sous la forme d'une analyse globale, et en déclinant cette analyse par saisons et par secteurs de vent. Enfin, les résultats préliminaires de la campagne d'observations intensive (juillet 2014) sont abordés.

Le dernier chapitre discute des résultats en appliquant le modèle statistique PMF (*Positive Matrix Factorization*) au jeu de données issu de la campagne longue afin de documenter les sources à l'origine de la fraction organique des aérosols. Le modèle a été appliqué indépendamment sur la campagne globale, sur chaque saison et pour les différents secteurs de vent. Enfin, des études de cas sont présentées pour mettre en lumière les émissions des bateaux, les événements de brises, et quelques épisodes de pollution.

On notera que les chapitres 4 et 5 ont été écrits **en anglais** afin de faciliter la valorisation des résultats sous forme d'articles.

Chapitre I

Contexte atmosphérique

1 Contexte atmosphérique

Ce premier chapitre vise à introduire les éléments nécessaires à la compréhension des objectifs de la thèse et à son positionnement dans les recherches actuelles. Dans les deux premières parties, les Composés Organiques Volatils (COV) et les aérosols atmosphériques sont décrits de l'échelle planétaire à l'échelle locale afin de faire ressortir l'importance des sources primaires d'origines industrielles et résidentielles, en particulier pour l'agglomération de Dunkerque qui représente la zone d'étude de ce travail. Les mécanismes de formation de COV et d'aérosols secondaires, et leurs impacts sanitaires, sont aussi discutés. La troisième partie est consacrée à une description des phénomènes dynamiques à différentes échelles qui régissent le transport et la dispersion de ces polluants en faisant ressortir l'impact de ces phénomènes physiques sur les concentrations en polluants mesurées au niveau du sol. Des exemples de travaux réalisés sur la zone de Dunkerque, basés sur une description couplée de la composition et de la dynamique atmosphérique, sont ensuite présentés afin d'introduire les objectifs de la thèse, la zone d'étude et la démarche scientifique retenue.

Les composés atmosphériques en phases gazeuse et particulaire sont très importants pour la compréhension des processus atmosphériques à l'origine des problèmes de la qualité de l'air et du changement climatique. De nombreuses études ont d'ores et déjà été menées afin d'identifier leurs sources d'émissions et de quantifier l'intensité de ces sources. Néanmoins, en raison de la multiplicité des sources (anthropiques et naturelles) et du très grand nombre d'espèces impliquées, il existe encore de grandes incertitudes sur la composition actuelle de l'atmosphère et sur son évolution future.

1.1 Composés Organiques Volatils (COV)

Dans cette partie, les COV sont d'abord présentés sur la base des définitions propres à la réglementation. Leurs sources d'émissions sont ensuite discutées aux échelles de la planète, de la France, de la région Nord-Pas de Calais et de la Communauté Urbaine de Dunkerque. Enfin, la réactivité atmosphérique des COV est rapidement présentée afin d'illustrer la formation de COV oxygénés secondaires, qui ne sont pas directement émis dans l'atmosphère.

Un composé organique est un composé contenant au moins un atome de carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogène, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates

inorganiques. En Europe, l'article 2 de la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999 définit les COV comme suit : « tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. [...] »

Aux Etats-Unis, les COV sont juridiquement définis dans les différentes lois dans lesquelles ils sont réglementés. L'agence américaine de protection de l'environnement (US EPA), qui réglemente les COV dans l'air, l'eau et les sols, définit ces composés comme suit : « *Volatile organic compounds (VOC) means any compound of carbon, excluding carbon monoxide, carbon dioxide, carbonic acid, metallic carbides or carbonates, and ammonium carbonate, which participates in atmospheric photochemical reactions, except those designated by EPA as having negligible photochemical reactivity* » (US-EPA 2003). En raison de leur faible activité photochimique, US EPA exclut ainsi le méthane et l'éthane des COV.

Les COV peuvent être classés selon différents critères, par exemple, la pression de vapeur saturante, le point d'ébullition, ou la concentration de saturation (C^*). Cette dernière est définie pour un composé « i » (Epstein et al. 2010) :

$$C_i^* = \frac{C_i^{vap} C_{OA}}{C_i^{aer}} \quad (\text{Eq. 1-1})$$

où C_i^{vap} est la concentration d'espèce « i » en phase vapeur, C_{OA} est la concentration totale d'aérosol organique, et C_i^{aer} est la concentration d'espèce « i » en phase particulaire. Les COV sont généralement classés par gamme de volatilité (Tableau 1-1) : *Very Volatile Organic Compounds* (VVOC), *Volatile Organic Compounds* (VOC), *Intermediate-Volatility Organic Compounds* (IVOC), *Semi-Volatile Organic Compounds* (SVOC) et *Extremely Low Volatile Organic Compounds* (ELVOC).

Tableau 1-1 Classification des COV selon différents critères

	<i>Pression de vapeur (Pa)</i>	<i>^aIntervalle du point d'ébullition (°C)</i>	<i>Concentration de saturation (C*, µg m⁻³)</i>	<i>Exemples</i>	<i>Références</i>
VVOC <i>(Very Volatile Organic Compounds)</i>	>10 ⁴	<0 à 50-100	-	Propane, butane, chlorométhane	(Salthammer 2014)
VOC <i>(Volatile Organic Compounds)</i>	10 à 10 ⁴	50-100 à 240-260	>10 ⁶	Formaldéhyde, d-limonène, toluène, acétone, éthanol, 2-propanol, hexanal	(US-EPA 2003)
IVOC <i>(Intermediate-Volatility Organic Compounds)</i>	-	-	10 ³ à 10 ⁶	C ₁₀ -C ₂₀ n-alcanes	(Presto et al. 2009)
SVOC <i>(Semi-Volatile Organic Compounds)</i>	10 ⁻⁹ à 10	240-260 à 380-400	10 ⁻¹ à 10 ³	Pesticides (DDT, chlordane, plastifiants (phtalates)), retardateurs de feu (PCB, PBB))	(Robinson et al. 2007)
ELVOC <i>(Extremely Low Volatile Organic Compounds)</i>	<10 ⁻⁹	>380	<10 ⁻¹	C ₂₀ H ₃₂ O ₁₂ C ₁₀ H ₁₆ O ₉ C ₁₀ H ₁₅ NO ₁₁	(Ehn et al. 2014)

^aadapté de l'OMS (OMS 1989)

Les VVOC ont été définis pour la première fois par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et sont caractérisés par un point d'ébullition inférieur à 50-100°C (OMS 1989). Selon le référentiel international ISO 16000-6 (2011), toutes les substances qui ont un point d'ébullition inférieur à 69°C (n-hexane) ou les substances avec moins de six atomes de carbone (< C6) sont classées dans cette catégorie (ISO16000-6 2011). La classe des VVOC correspond donc à des composés présentant une pression de vapeur saturante supérieure à 10⁴ Pa. Les IVOC existent presque complètement sous forme de vapeurs dans les conditions atmosphériques, alors que les SVOC sont répartis entre la phase gazeuse et la phase condensée (Presto et al. 2009). Ces deux classes de composés sont considérées comme des sources significatives de l'Aérosol Organique Secondaire (AOS) en raison de leur faible volatilité initiale (Lim and Ziemann 2005, Tkacik et al. 2012). Une étude récente montrent que l'oxydation de COV biogéniques (par exemple les monoterpènes) peuvent conduire à la formation de ELVOC, espèces fortement oxygénées (Ehn et al. 2014). Contrairement aux SVOC qui participent à la formation d'AOS par transfert de masse entre la phase gazeuse et des particules préexistantes, les ELVOC pourraient conduire directement à la nucléation de nouvelles particules et ainsi conduire à une augmentation du nombre de particules (Liao et al. 2014).

1.1.1 Sources atmosphériques des COV

Les sources primaires qui conduisent à une émission directe de COV dans l'atmosphère sont très diverses. Ces sources peuvent être d'origine naturelle (océan, végétation...) ou anthropique (émissions véhiculaires et industrielles, chauffage...).

- Les principales sources naturelles sont les forêts tropicales et extratropicales (Kesselmeier and Staudt 1999). En effet, lorsque les plantes séquestrent le dioxyde de carbone sous la forme de biomasse grâce à la photosynthèse, une fraction du carbone est réduit sous la forme d'isoprène (C_5H_8), de terpènes ($C_{10}H_{16}$) et de sesquiterpènes ($C_{15}H_{24}$) (Fuentes et al. 2000, Guenther 2002, Kesselmeier et al. 2002) qui sont ensuite émis par les stomates des feuilles. Les émissions de COV biogéniques sont fortement dépendantes des conditions environnementales telles que l'ensoleillement et la température, deux facteurs qui contrôlent la croissance et l'activité des plantes. Par exemple, l'émission d'isoprène dépend fortement du rayonnement photosynthétique (400-700 nm) et de la température (Guenther et al. 1993) alors que les émissions des principaux monoterpènes (α -pinène, β -pinène, limonène) ne dépendent que de la température (Tingey et al. 1980). Les émissions annuelles de COV biogéniques représentent 90% de l'émission totale en COV à l'échelle mondiale (Guenther et al. 1995), c'est-à-dire 1150 TgC/an dont environ 500 TgC/an d'isoprène (Guenther et al. 2006, Sindelarova et al. 2014).

Les émissions océaniques en COV sont relativement faibles, environ 5 TgC/an (Guenther et al. 1995). Récemment, les émissions d'isoprène océaniques ont été estimées à 1,9 TgC/an à partir de données satellites et de laboratoires (Arnold et al. 2009), ce qui représente moins de 0,5% des émissions terrestres. Cependant, il a aussi été montré que la surface océanique est une source importante d'espèces organiques oxygénées (acétone – 27 Tg/an, acétaldéhyde – 125 Tg/an) (Jacob et al. 2002, Singh et al. 2003), azotées (acétonitrile – 0,4 TgN/an) (Sanhueza et al. 2004) et soufrées (DMS – 40 ± 20 TgS/an) (Andreae and Raemdonck 1983, Williams et al. 2004).

- Les émissions de COV anthropiques mondiales ont été estimées à 142 TgC/an (Goldstein and Galbally 2007). Bien que ce type de sources présente une faible contribution à l'échelle mondiale (~10%), celles-ci peuvent facilement dominer aux échelles régionale et locale. La production, le stockage et l'utilisation des carburants fossiles représentent des sources de COV anthropiques les plus importantes conduisant

à l'émission d'alcanes, d'alcènes et de composés aromatiques (Koppmann 2007). La combustion de la biomasse est une source importante de COV à l'échelle mondiale (Crutzen and Andreae 1990, Koppmann et al. 2005), incluant des espèces oxygénées (acides organiques, composés carbonylés et espèces multifonctionnelles), des nitriles (HCN, CH₃CN) et des aromatiques (benzène, toluène) (Andreae and Merlet 2001, Friedli et al. 2001). Enfin, les différents processus industriels tels que l'utilisation de solvants organiques (par exemple les alcanes, les cétones, les aldéhydes, les esters et les hydrocarbures halogènes), la fabrication de produits pharmaceutiques, le nettoyage de surfaces métalliques, la métallurgie, l'agroalimentaire, etc., peuvent conduire à l'émission de COV présentant des propriétés physiques et chimiques très variées. La contribution mondiale des processus industriels à l'émission totale en COV anthropiques a été estimée à 14% (EDGAR 2005).

1.1.2 Emissions de COV par secteur en France

Les émissions de COV biogéniques en France sont encore peu renseignées et très incertaines. Selon Simon et al. (Simon et al. 2001), l'isoprène est l'espèce la plus abondante avec une émission d'environ 457 kt/an, suivi par les monoterpènes (~350 kt/an) et les COV oxygénés (~129 kt/an). Le niveau des émissions de COV d'origine biogénique en France est 50% inférieur à celui des sources anthropiques pour les données 1994 – 1998 (Simpson et al. 1999, Simon et al. 2001).

La Figure 1-1 présente les émissions de COV anthropiques par secteur en France sur les trois dernières décennies.

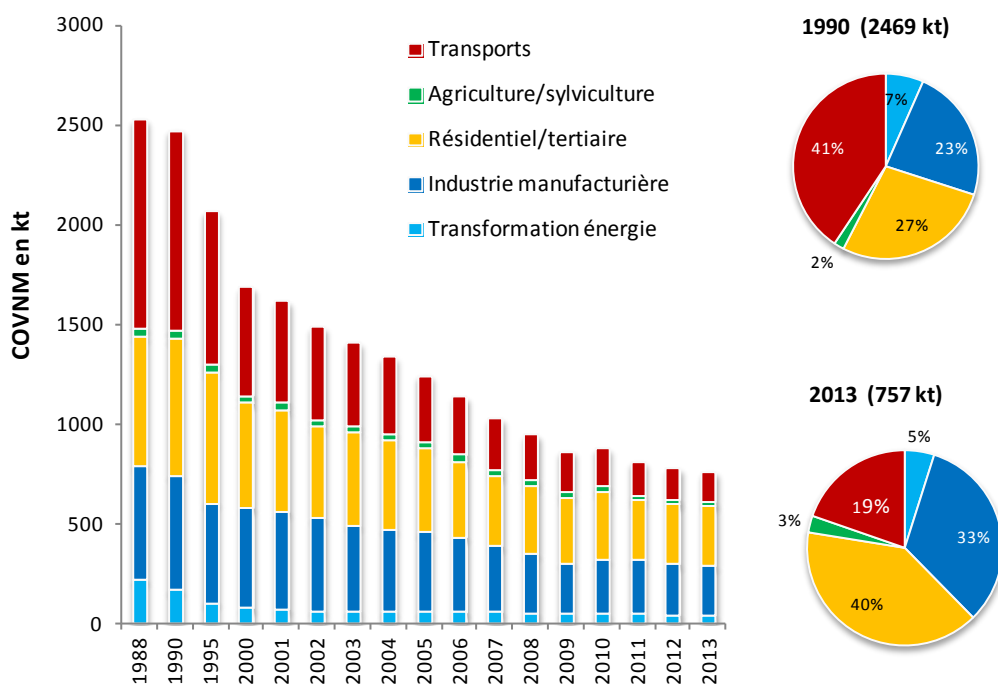


Figure 1-1 Emissions de COV anthropiques par secteur en France métropolitaine (CITEPA 2015).

La somme des émissions a fortement baissé d'environ 2600 t/an en 1988 à 750 t/an en 2013. La répartition des émissions par secteur d'activité a aussi évolué au cours de cette période. En 1990, le secteur du transport routier dominait largement avec 40% des émissions totales alors que celui-ci ne représente plus que 14% en 2013. En 2013, la contribution du secteur résidentiel/tertiaire est majoritaire avec 40% des émissions totales alors que ce secteur ne représentait que 27% des émissions en 1990. L'utilisation de solvants à usage domestique (peintures, colles, etc.) et la combustion du bois sont les principales sources de ces émissions. Bien qu'une diminution des émissions de l'industrie manufacturière soit observée au fil des années, la contribution de ce secteur à l'émission totale a augmenté et le place en seconde position avec 33% des émissions en 2013. Les autres secteurs présentant des émissions significatives sont les transports (19%), la transformation de l'énergie (5%) et l'agriculture/sylviculture (3%) (CITEPA 2015).

1.1.3 Emissions de COV par secteur en région Nord-Pas de Calais

La Figure 1-2 compare la répartition des émissions de COV anthropiques par secteur en France, en région Nord-Pas de Calais et pour la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) en 2012.

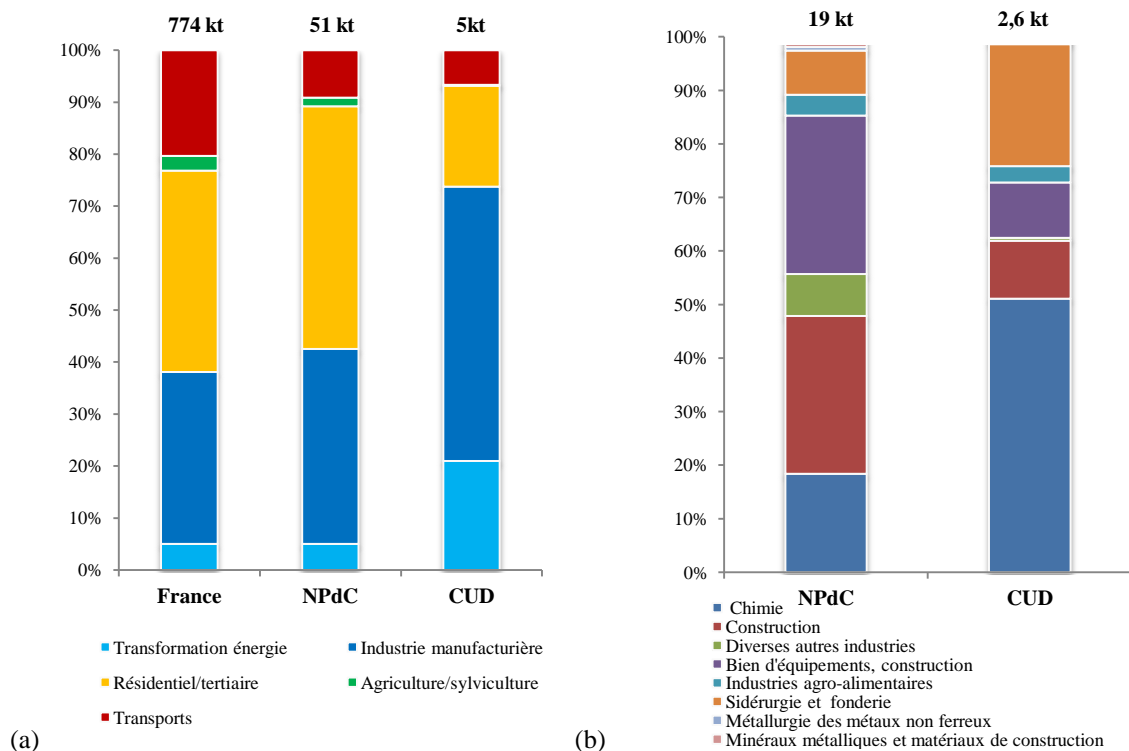


Figure 1-2 (a) Répartition des émissions en COV par secteur d'activités pour la France, la région Nord-Pas de Calais (NPdC) et la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) en 2012; (b) Répartition des émissions industrielles de COV par secteur d'activités pour la région NPdC et la Communauté Urbaine de Dunkerque en 2012 (AtmoNPdC 2012, CITEPA 2015)

La Figure 1-2a montre qu'en France les activités du secteur résidentiel/tertiaire (39%), de l'industrie manufacturière (33%), et des transports (20%) sont responsables d'environ 90% des émissions totales. Il est intéressant de noter que les contributions de l'industrie manufacturière et de la transformation d'énergie croissent fortement lorsqu'on passe de l'échelle nationale à celle de la CUD, avec plus de 70% de l'émission totale attribuable à ces secteurs. Ce constat souligne un impact fort des émissions industrielles sur la qualité de l'air dans la région Nord-Pas de Calais (NPdC) et plus particulièrement sur la CUD.

Dans le secteur industriel, on peut distinguer différents types d'activités. Les COV en région NPdC proviennent majoritairement des activités de construction et de la fabrication de biens d'équipement avec des contributions d'environ 20-30% chacune. Par contre, les secteurs de la chimie et de la parachimie et le secteur pétrolier sont dominants sur la CUD avec une contribution supérieure à 50% de l'émission totale en COV anthropiques. Ces différents types de sources industrielles conduisent à l'émission de COV très variés (i.e. alcanes, alcènes, alcynes, composés aromatiques et composés chlorés) (Badol et al. 2008b, Roukos et al. 2009).

1.1.4 Formation de COV secondaires

Dans l'atmosphère, des COV secondaires, c'est-à-dire produits par réactions chimiques, sont aussi formés suite à l'oxydation des COV primaires. Les réactions d'oxydation sont initiées par (i) la photolyse des COV sous l'action du rayonnement solaire et (ii) les oxydants atmosphériques tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet), nitrates (NO_3^\bullet) et l'ozone (O_3). Dans la plupart des cas, l'oxydation d'un COV initiée par un oxydant atmosphérique (Figure 1-3) conduit à la formation d'un radical alkyle (R^\bullet). Ce radical réagit avec l'oxygène moléculaire pour former un radical peroxyde (RO_2^\bullet) qui est ensuite impliqué dans différentes voies réactionnelles conduisant à la formation d'un radical alcoyle (RO^\bullet) ou différentes espèces non radicalaires (peroxynitrates, nitrate organique, peroxyde organique, alcool, carbonyle). La chimie du radical RO^\bullet conduira à la formation de composés carbonylés tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, etc. (Atkinson and Arey 2003).

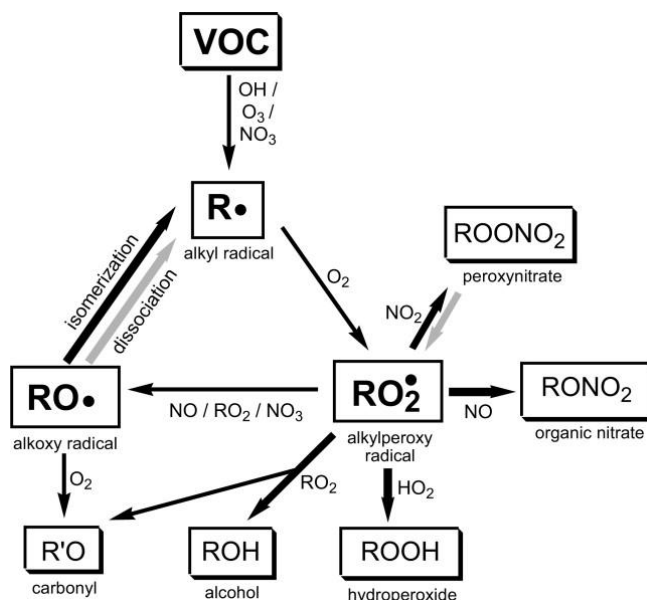
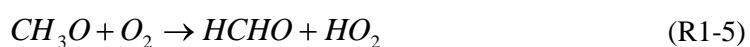
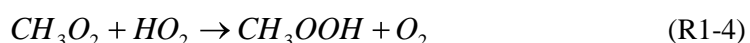
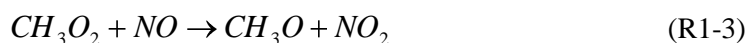


Figure 1-3 Mécanisme simplifié de l'oxydation des COV atmosphériques par $\text{OH}/\text{O}_3/\text{NO}_3$ (Kroll and Seinfeld 2008).

(Les flèches noires représentent des réactions qui peuvent conduire à une diminution de la volatilité des COV ; les flèches grises indiquent des réactions qui peuvent conduire à une augmentation de la volatilité.)

La chimie du radical RO^\bullet est illustrée ci-dessous pour l'oxydation du méthane (Réactions (R1-1)-(R1-5)) qui conduit à la formation secondaire de formaldéhyde (HCHO) et de peroxyde de méthyle (CH_3OOH) (Atkinson 1997, Seinfeld and Pandis 1998). Le transfert d'un hydrogène d'une molécule de CH_4 par réaction avec OH (R1-1) est suivi par l'ajout rapide d'une molécule d'oxygène (R1-2), conduisant à la formation du radical méthylperoxyde ($\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$). Ce dernier réagit principalement dans l'atmosphère avec le monoxyde d'azote (NO)

(R1-3) et le radical hydroperoxyde (HO_2) (R1-4). La réaction (R1-3) conduit à la formation du radical méthoxy (CH_3O) et ensuite au formaldéhyde (R1-5) par arrachement d'un atome d'hydrogène. Les réactions (R1-3) et (R1-5) sont en compétition avec la réaction (R1-4) qui conduira à la formation de peroxyde de méthyle.



Il est intéressant de noter que les étapes d'oxydation successives d'un COV peuvent produire des espèces de volatilité plus faible que le COV initial, conduisant à la nucléation ou la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) (Kroll and Seinfeld 2008). Les mécanismes de formation des aérosols organiques secondaires seront discutés dans la section 1.2.4.

Sur la base des processus d'oxydation atmosphérique, les COV ont des temps de vie très variables (cf. Tableau 1-2), allant de quelques heures pour les espèces les plus réactives (par exemple, l'isoprène émis par la végétation) à plusieurs années pour les COV les moins réactifs (par exemple, le méthane). Les COV primaires tels que les COV biogéniques, mais aussi les alcènes et les composés aromatiques émis lors de processus industriels, sont caractérisés par une durée de vie courte (quelques heures), ce qui leur confère un impact local important.

Tableau 1-2 Durée de vie de certains COV dans la troposphère ($[\text{OH}]_{\text{moyenne}} = 6 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$ et $[\text{O}_3] = 7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ (environ 30 ppb)) adapté d'après (Koppmann 2007)

Composés	Durée de vie moyenne
<u>Alcanes</u>	Année-Mois - jours
Ethane	2,5 mois
Propane	2,5 semaines
n-Pentane	4 jours
*Méthane	9,7 ans
<u>Alcènes</u>	Jours – Heures
Ethène	1,5 jours
Propène	11 h
1-Butène	10 h
<u>Composés cycliques</u>	Jours – heures
Cyclopentane	4 jours
Méthylcyclohexane	2 jours
Cyclohexane	3 h
<u>Composés aromatiques</u>	Semaines – heures
Benzène	2 semaines
Toluène	2 jours
1,3,5-Triméthylbenzène	7,5 h
<u>Composés biogéniques</u>	Heures – minutes
Isoprène	3 h
α -Pinène	4 h
Limonène	30 min

* valeur déterminée par (Naik et al. 2013)

1.1.5 Impacts sanitaires des COV

Les COV primaires conduisent à un impact sanitaire direct de par leur toxicité pour la santé humaine. Par exemple, le benzène (C_6H_6) est identifié comme une cause de la leucémie myéloïde aiguë (Swaen and Meijers 1989, Paustenbach et al. 1993) et d'autres types de cancers tels que les lymphomes (Savitz and Andrews 1997). Le formaldéhyde (HCHO) a été relié à différentes maladies respiratoires, incluant la toux, l'asthme, la bronchite chronique et les rhumes et avec les cancers du nasopharynx (Main and Hogan 1983, Morgan 1997). Une exposition aux Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), également présents en phase particulaire, peut aussi conduire à un risque accru de cancer du poumon (Jennings et al. 1994, Docherty et al. 2015). Le 1,3-butadiène a aussi montré des effets cancérigènes (Huff et al. 1985, Melnick and Kohn 1995).

L'émission de COV conduit aussi à un impact sanitaire indirect lors de leur transformation dans l'atmosphère (section 1.1.4) en raison de la formation de polluants secondaires tels que l'ozone et les aérosols organiques secondaires (voir ci-dessous). L'ozone au niveau du sol est l'un des constituants principaux du smog qui s'est formé par les réactions photochimiques. Il

peut causer des problèmes respiratoires, notamment l'asthme, réduire la fonction pulmonaire et causer des maladies pulmonaires (Chen et al. 2007). Plusieurs études européennes ont indiqué que pour une augmentation de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ d'ozone en une heure, la mortalité augmente 0,33%, 0,45% et 1,13% pour le nombre total de décès quotidien, liés aux maladies cardiaques et respiratoires, respectivement (Gryparis et al. 2004). En Europe et en France, la réglementation pour les COV ambiants (*outdoor*) ne concerne que le benzène (valeur limite : $5 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne annuelle) selon le décret français n°2010-1250 qui transpose la directive 2008/50/CE du Parlement européen concernant la qualité de l'air ambiant et un air pur pour l'Europe.

1.2 Aérosol atmosphérique

L'aérosol est défini comme « la suspension, dans un milieu gazeux, de particules solides ou liquides ou les deux, présentant une vitesse de chute négligeable. Dans l'air et dans les conditions normales, ceci correspond à des particules de dimensions inférieures à $100 \mu\text{m}$, les plus fines n'ayant que quelques fractions de nanomètres. » (Renoux and Boulaud 1998). Les hydrométéores (nuages, cristaux de glace, flocons de neige...) sont exclus dans cette définition. Dans ce manuscrit, nous utiliserons « aérosol » et « particule » indifféremment pour décrire l'aérosol atmosphérique. De même, pour les ions présents dans la phase particulaire (nitrates, sulfates, et ammoniums mesurés par notre instrumentation), ils seront traditionnellement notés par la suite NO_3 , SO_4 et NH_4 , respectivement, sans mention des charges. Dans un premier temps, la granulométrie et la composition chimique des particules sont discutées, suivi par leurs sources d'émission et les mécanismes de formation. Enfin, leurs effets sanitaires et la réglementation actuelle sont présentés.

1.2.1 Granulométrie et composition chimique des aérosols

La composition et la taille des aérosols varient en fonction de leurs sources d'émission et des transformations qu'ils subissent dans l'atmosphère. La plupart des particules appartiennent à la gamme 1 nm à $100 \mu\text{m}$, correspondant pour la limite inférieure à la taille des premiers agrégats moléculaires, et pour la limite supérieure à celles susceptibles d'être mises en suspension sous l'effet des vents mais qui subissent une sédimentation rapide. La fraction en taille des particules peut être exprimée sous la forme PM_x , où x correspond au diamètre aérodynamique (en μm) de la particule et PM_x correspond à l'ensemble des particules de diamètres inférieurs à $x \mu\text{m}$. Les PM_{10} représentent la fraction inhalable. Les

particules entre 2,5 et 10 μm sont considérées comme « grossières » (*coarse*) ; les $\text{PM}_{2,5}$ et les PM_1 sont appelées « fines » et « très fines », respectivement.

La contribution de chaque espèce chimique dans les particules peut être très variée et dépend fortement de la source, de la saison, des conditions météorologiques, et de la taille des particules. La composition chimique moyenne annuelle (1991-2001) des PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$ est représentée pour 16 sites et 5 différentes typologies en Europe (Figure 1-4) (Putaud et al. 2004).

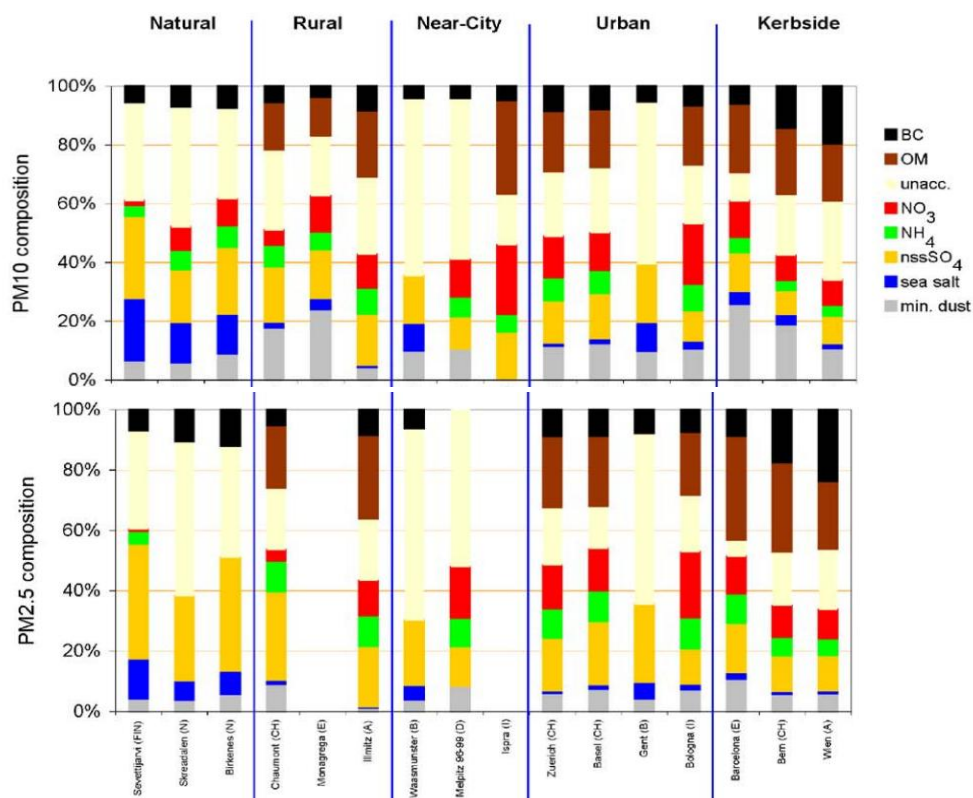


Figure 1-4 Composition chimique moyenne annuelle des PM_{10} (haut) et $\text{PM}_{2,5}$ (bas) en Europe (Putaud et al. 2004) pour différentes typologies de sites
(unacc. : unaccounted ; nss SO_4 : non-sea salt SO_4 ; min. dust : mineral dust)

La matière organique est la composante majeure des PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$, sauf pour les sites de fond naturels et ruraux, où la contribution des sulfates est plus grande. La contribution du BC semble globalement plus élevée (15-20%) en sites urbains et proches du trafic. Les poussières minérales et les sels marins contribuent plus aux PM_{10} qu'aux $\text{PM}_{2,5}$, alors que NH_4 , nss- SO_4 , OM et BC contribuent plus à la fraction $\text{PM}_{2,5}$. NO_3 dans la fraction fine est généralement lié avec NH_4 , mais dans la fraction grossière il est plutôt lié avec le sel de mer ou les minéraux.

Les aérosols submicroniques PM_{1-NR} sont depuis plusieurs années étudiés par une méthode en ligne, la spectrométrie de masse à aérosols, qui sera détaillée dans le chapitre 2. Une revue de la composition chimique des PM_{1-NR} au niveau mondial a été publiée par (Zhang et al. 2007) (Figure 1-5). 37 campagnes de mesures AMS ont été classées selon 3 typologies de site : les sites urbains, les sites périurbains (< 100 miles – 150 km – sous le vent de la ville), et les sites ruraux (> 100 miles de la ville). La fraction organique (18-70% ; moyenne 45%) est très variable en fonction du site de mesure. Le sulfate est en moyenne la deuxième fraction en masse (10-67% ; moyenne 32%), avec une influence forte d'activités industrielles pour certains sites comme Pittsburgh (Zhang et al. 2005b) et Okinawa (Lun et al. 2009). Le nitrate (1,2 à 28% ; moyenne 10%), l'ammonium (6,9 à 19% ; moyen 13%) et le chlorure (<DL-4,8% ; moyenne 0,6%) correspondent au reste de la masse des particules. Le nitrate représente souvent une fraction plus importante en hiver qu'en été (Manchester, New York et Tokyo) due à ses propriétés semi-volatiles qui entraîne sa condensation sous forme de NH_4NO_3 en phase particulaire à basse température, dès lors que suffisamment d'ammoniac est présent en phase gazeuse.

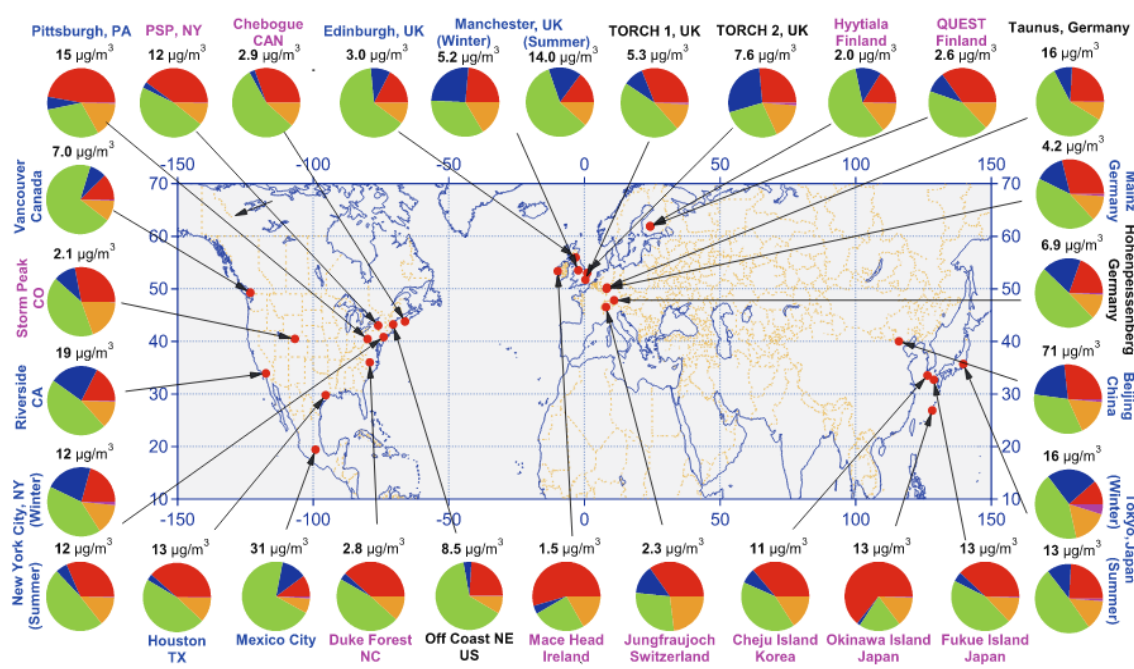


Figure 1-5 Concentration et composition chimique (organiques : vert ; sulfates : rouge ; nitrates : bleu ; ammoniums : orange ; et chlorures : violet) mesurés par spectrométrie de masse à aérosols pour différents types de site : urbain (bleu), périurbain (noir), et rural (rose). (Zhang et al. 2007)

Plus récemment, un nouvel outil, l'*Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ACSM) (Aerodyne Research, Inc) a été conçu pour la surveillance des PM₁-NR à long terme. A la différence de l'AMS, l'ACSM ne fournit pas la distribution en taille des particules (Ng et al. 2011b) et présente une résolution en masse plus faible, conduisant à une analyse moins fine de la composition chimique et notamment de l'état d'oxydation de la fraction organique. Cependant, l'ACSM ne nécessite pas d'étalonnages fréquents, il est moins cher et plus facile à utiliser pour des mesures sur le terrain. 20 campagnes de mesures effectuées par ACSM sont présentées dans le Tableau 1-3 sur des périodes allant de 3 semaines à 2 ans. Elles sont classées par ordre chronologique des campagnes réalisées.

Ces campagnes sont classées en général en 4 type de sites : urbain (8), suburbain (4), industriel urbain (1) et rural (7). Ces campagnes de durée moyenne à longue (3 semaines à 2 ans) permettent de renseigner pour la plupart d'entre elles les variations saisonnières voire annuelles en aérosols submicroniques non-réfractaires. La concentration massique moyenne de PM₁-NR varie de $\sim 5 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les sites de fond (Ripoll et al. 2015) jusqu'à $90 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les mégaloilles polluées (Zhang et al. 2015). La plupart des sites ont une concentration moyenne comprise entre 10 et $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Par exemple, les sites industriel-urbain d'Atlanta et péri urbain du SIRTA présentent une concentration moyenne de 9,5 et $9,6 \mu\text{g m}^{-3}$, respectivement (Budisulistiorini et al. 2015, Petit et al. 2015). Une première campagne de 3 semaines en 2010 au Queen's College (New York) a montré une bonne corrélation entre les données de l'ACSM et du HR-TOF-AMS pour les 5 espèces mesurées ($r^2 = 0,81-0,91$, pente = 0,76-1,01) (Ng et al. 2011b). Les concentrations massiques moyennes pour 13 Q-ACSMs et un HR-ToF-AMS colocalisés au SIRTA durant l'hiver 2013 ont conduit à un accord similaire avec $r^2 = 0,78$ (Crenn et al. 2015c).

Tableau 1-3 Liste des campagnes de mesures par ACSM

Période de mesure	Type de site, localisation	Autres paramètres mesurés	Concentration massique en NR-PM ₁ (µg m ⁻³)	Référence
mai 2010	Site rural, Welgegund, Afrique du Sud	PM ₁ , BCO ₃ , SO ₂ , NO _x , CO	7,5	(Tiitta et al. 2014)
15 mai - 30 juin 2010	Site urbain, Tijuana, Mexique	BCCOV	5,8 ± 5,1	(Takahama et al. 2013)
13 juil. - 9 sept. 2010	Site urbain, New York, USA	PM _{2,5} (masse) CO, NO ₂ , O ₃ , SO ₂	7,2	(Ng et al. 2011b)
26 juin - 28 août 2011	Site urbain, Beijing, China	PM _{2,5} (masse)	50 ± 30	(Sun et al. 2012a)
Été et automne 2011	Site industriel-résidentiel, Atlanta, USA	PM _{2,5} (SO ₄ , NO ₃ , NH ₄), OC et EC CO, O ₃ , NO ₂ , NO _x , NO _y , SO ₂ , HNO ₃ , NH ₃	Été : 16,8 ± 6,9 Automne : 13,7 ± 10	(Budisulistiorini et al. 2013b)
17 août - 23 nov. 2011	Site urbain, Santiago, Chili	PM _{2,5} (masse), OC et EC, CO, SO ₂ , NO ₂ , O ₃	14,1 ± 6,7	(Carbone et al. 2013)
31 janv. - 26 mars 2012	Site péri urbain (SIRTA), Paris, France	BC	21,7	(Petit et al. 2014)
juil. 2011 - avr. 2012	Site rural, Montsec, Spain	PM ₁ (<i>spéciation</i>), BC O ₃ , NO, NO ₂ , CO, SO ₂	4,7	(Ripoll et al. 2015)
nov. 2010 - juin 2012	Site rural, Southern Great Plains, USA		7,0 ± 9,3	(Parworth et al. 2015)
août - sept. 2012	Site rural, Crète, Grèce	PM ₁ (masse), BC, OC et EC, distribution en taille O ₃	9,2 ± 4,8	(Bougiatioti et al. 2014)
oct. – déc. 2012	Site urbain, Beijing, China	PM _{2,5} CO, O ₃ , NO, NO ₂ , NO _y , SO ₂	Période de chauffage : 76,8 Sans chauffage : 51.2	(Wang et al. 2015)
juin 2011 - juin 2013	Site péri urbain (SIRTA), Paris, France	BC, NH ₃ , PM _{2,5} (<i>spéciation</i>)	9,6	(Petit et al. 2015)
juin 2012 - juil. 2013	Site rural, Montseny, Spain	PM ₁ (<i>spéciation</i>), PM ₁ (nombre), BC	Moyenne : 7,3 Période chaude : 10,3 Période froide : 5,8	(Minguillón et al. 2015)
5 sept. - 15 oct. 2013	Site rural, Plateau tibétain, Chine	BC CO, O ₃ , NO _x , SO ₂	11,4 ± 8,5	(Du et al. 2015)
3 sept. - 31 déc. 2013	Site urbain, Hong Kong, Chine	PM _{2,5} COV, NO _x , SO ₂	25,9 ± 13,0	(Sun et al. 2016)
1–31 déc. 2013	Site urbain, Nanjing, Chine	PM _{2,5} NO _x	89,3	(Zhang et al. 2015)
nov. - déc. 2013 3 semaines,	Site péri urbain, (SIRTA), Paris, France	13 Q-ACSMs + 1 ToF-ACSM + 1 HR-ToF-AMS PM ₁ (masse), PM ₁ (nombre), PM ₁ (<i>spéciation</i> des anions inorganiques), PM _{2,5} (<i>spéciation</i>), BC, OC/EC	16,9 ± 2,5	(Crenn et al. 2015c) (Fröhlich et al. 2015)
2012-2013	Site urbain, Atlanta, USA		9,5	(Budisulistiorini et al. 2015)
2012-2013	Site rural, Look Rock, USA		5,8	(Budisulistiorini et al. 2015)
20 mars -22 juin 2015	Site péri-urbain, M'Bour, Sénégal	PM ₁ (masse), BC	5,4	(Rivellini et al. in preparation)

1.2.2 Origines et sources d'émissions des aérosols

En fonction de leurs origines, les aérosols peuvent être classés comme « primaires » ou « secondaires ». Les aérosols primaires sont directement émis dans l'atmosphère à partir d'une source. En revanche, les aérosols secondaires sont formés à partir de précurseurs

gazeux dans l'atmosphère. Par ailleurs, les aérosols primaires peuvent être d'origines naturelles ou anthropiques. Une estimation des émissions globales est donnée dans le Tableau 1-4. Les émissions des poussières minérales et d'aérosols volcaniques, et certaines émissions anthropiques directes sont susceptibles d'être dans la fraction grossière ou au-dessus et de sédimenter près de la source. Les autres sources produisent plutôt des particules fines qui restent en suspension pendant plusieurs jours, et assez longtemps pour parcourir de longues distances (Hinds 1999). Environ 90% des aérosols sont d'origine naturelle, les 10% restants sont considérés comme des aérosols anthropiques, et ils proviennent d'une grande variété de sources. Bien que moins abondants que les émissions naturelles, les aérosols anthropiques peuvent dominer dans des zones urbaines et industrielles.

Tableau 1-4 Estimations des émissions mondiales des aérosols atmosphériques (Hinds 1999)

<i>Sources</i>	<i>Gamme d'émission (Tg/an)</i>	<i>Valeur estimée (Tg/an)</i>
<u>Naturelles</u>		
Poussières minérales	1000-3000	1500
Sels marins	1000-10000	1300
Débris biologiques	26-80	50
Poussières volcaniques	4-10000	30
Feux de forêt	3-150	20
Conversions gaz-particules	100-260	180
Photochimie	40-200	60
Total	2200-24000	3100
<u>Anthropiques</u>		
Emissions directes	50-160	120
Conversion gaz-particules	260-460	330
Photochimie	5-25	10
Total	320-640	460

Parmi les particules primaires naturelles, nous trouvons principalement les poussières minérales, les aérosols marins, les aérosols biogéniques, et les émissions volcaniques. La poussière minérale est la fraction de la croûte terrestre, qui est mise en suspension principalement par la force des vents à la surface de la terre. Le Sahara est la principale source mondiale de poussières minérales, avec une forte influence en Amérique et en Europe (Tafuro et al. 2006). Les sels marins contiennent généralement du chlorure de sodium mais aussi d'autres composants tels que des sulfates, du potassium, du magnésium et du calcium. Une partie du NaCl se transforme en phase gazeuse par réactions avec l'acide sulfurique et l'acide nitrique (White 2008). Les aérosols biogéniques primaires sont émis directement à partir de la végétation, notamment les pollens, les spores, les bactéries, les virus, les glucides, les protéines, certains ions, etc. (Winiwarter et al. 2009). Les émissions volcaniques sont une

source naturelle épisodiquement très importante d'aérosols primaires et secondaires. La granulométrie des aérosols volcaniques est généralement comprise entre 1 et 10 μm (Ilyinskaya et al. 2010). Les feux de forêt sont une autre source naturelle qui peut émettre des aérosols organiques, du carbone suie et des ions (Randerson et al. 2006, Miller et al. 2011).

Outre que ces émissions primaires, les particules secondaires peuvent être formées par des conversions gaz-particules pour des espèces semi-volatiles ou par les réactions photochimiques (nécessitant du rayonnement). Les processus peuvent impliquer soit la génération de nouvelles particules (nucléation homogène) ; soit la condensation sur des particules pré-existantes (condensation hétérogène). Cette partie sera discutée plus en détail en section 1.2.4. Les sources anthropiques sont présentées dans la section suivante.

1.2.3 Répartition des émissions anthropiques de PM par secteur d'activité

Les principales sources de particules d'origine anthropique sont les zones urbaines et industrielles, concernant la transformation d'énergie, l'industrie manufacturière, le résidentiel, et le transport. Les centrales thermiques utilisent différents types de carburant : le charbon (plus couramment), la biomasse, du gaz naturel, du pétrole, du fioul ou des déchets ménagers. Leurs panaches contiennent principalement SO_2 et carbone suie (BC) lié à la combustion incomplète des combustibles fossiles (Stevens et al. 2012). Les activités industrielles (chimie, pétrochimie, métallurgie, agro-alimentaire, traitement des déchets, cimenteries et verrerie) peuvent émettre des aérosols de natures très différentes (Riffault et al. 2015) : des métaux lourds (Ragosta et al. 2006), des sulfates (Yu 2010), du carbone organique et élémentaire (Cao et al. 2004, Bahreini et al. 2009). Le secteur résidentiel est une source importante d'aérosol organique principalement via le chauffage par la combustion de bois/charbon/fioul, les activités de cuisson domestique (Mohr et al. 2012), et l'utilisation de solvants/peintures. Les transports sont dominés par le transport routier (Dallmann et al. 2014), mais les transports ferroviaire, fluvial, maritime (Fridell et al. 2008) et aérien (Schröder et al. 1998) peuvent aussi contribuer localement au carbone organique particulaire et au BC. Dans les zones rurales, les activités de l'agriculture/sylviculture contribuent aux aérosols organiques par la combustion de biomasse (Bougiatioti et al. 2014) et l'utilisation de pesticides ; et aux ions ammonium par l'épandage d'engrais azotés (Bittman et al. 2014).

La Figure 1-6 présente les sources d'émissions anthropiques primaires de PM_1 , $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10} par secteur d'activité en France, en région Nord-Pas-de-Calais et pour la communauté urbaine de Dunkerque en 2012 (AtmoNPdC 2012, CITEPA 2015).

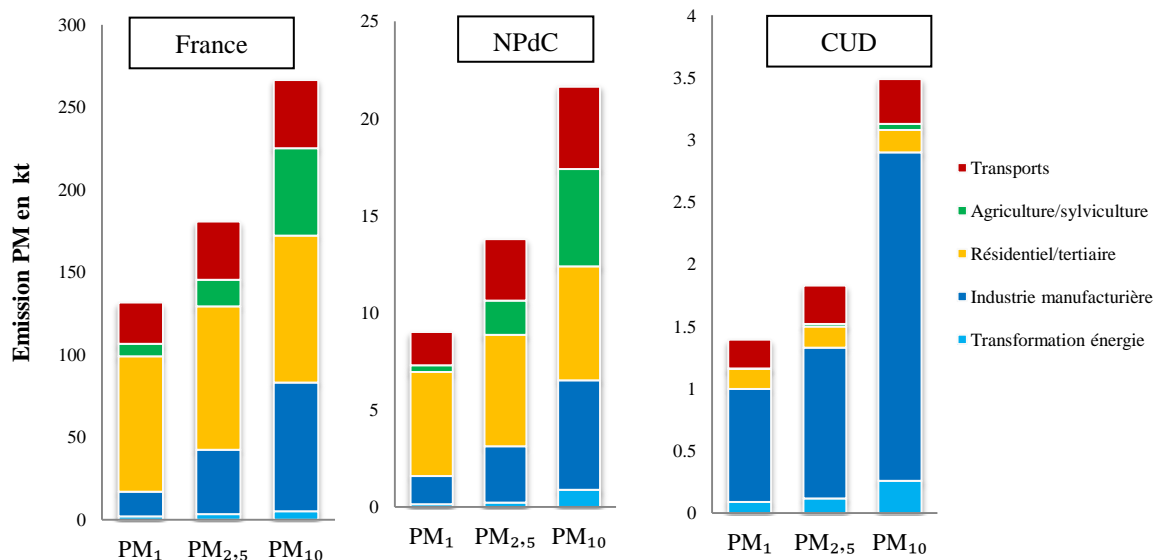


Figure 1-6 Emissions anthropiques en PM₁, PM_{2,5} et PM₁₀ pour la France, la région Nord-Pas-de-Calais et la Communauté Urbaine de Dunkerque en 2012 (AtmoNPdC 2012, CITEPA 2015)

Les émissions totales pour la France en PM₁, PM_{2,5} et PM₁₀ représentent 131, 181 et 271 kt pour l'année 2012, respectivement. Le secteur résidentiel/tertiaire est la première source d'émissions pour toutes les fractions de PM (62%, 48%, et 33% pour les PM₁, PM_{2,5} et PM₁₀, respectivement), lié à la combustion du bois, du charbon et du fioul. Le secteur de l'industrie manufacturière est la deuxième source de PM_{2,5} et PM₁₀ (22% et 29%), et la troisième source de PM₁ (11%). Le transport contribue pour 20% aux émissions de particules fines et pour 15% pour les particules grossières. L'agriculture/sylviculture impacte plus les PM₁₀ (20%) que les PM_{2,5} (9%) et les PM₁ (5%). La transformation d'énergie reste inférieure à 2% pour toutes les fractions de PM. La répartition des émissions pour les PM dans la région Nord-Pas-de-Calais est très similaire à celle déterminée à l'échelle nationale, qui est dominée par le secteur résidentiel, les transports et l'industrie manufacturière (~ 80% des émissions totales). A l'échelle de la communauté urbaine de Dunkerque, connue pour ses zones industrielles étendues et ses activités portuaires intenses, la répartition des émissions est très différente : le premier secteur est l'industrie manufacturière (~65% des particules fines et très fines, et ~75% des PM₁₀) ; les transports, le résidentiel et la transformation d'énergie contribuent pour environ 15, 10, et 7% à la fraction fine (PM_{2,5} et PM₁), respectivement. Par contre, l'agriculture contribue à moins de 1% pour toutes les fractions de PM. Pour comprendre la pollution en PM fines à Dunkerque, il est donc nécessaire d'étudier les influences industrielles, qui comptent pour plus de 60% des émissions locales.

La répartition des émissions (primaires) industrielles de PM est détaillée dans la Figure 1-7. Les activités industrielles responsables des émissions en PM sont très différentes de celles présentées pour les COV dans la Figure 1-2b.

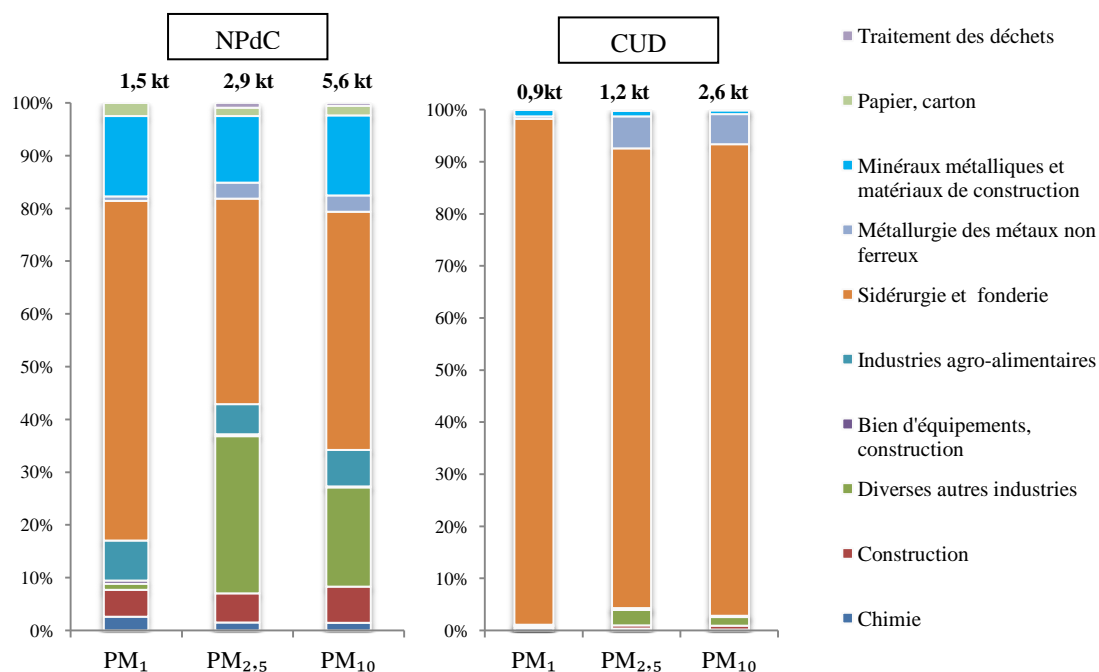


Figure 1-7 Répartition des émissions industrielles de PM par secteur d'activités pour la région NPdC et la Communauté Urbaine de Dunkerque (AtmoNPdC 2012)

En région Nord-Pas-de-Calais, la répartition des émissions en PM_{2,5} et PM₁₀ est similaire, dominée par le secteur « sidérurgie et fonderie » (39-45%), diverses autres industries (19-30%) et le secteur « minéraux métalliques et matériaux de constructions » (13-15%). Les PM₁ sont largement dominés par la sidérurgie et la fonderie (64%). Sur la communauté urbaine de Dunkerque, cette prédominance est encore plus significative, avec 91% des PM₁₀, 88% des PM_{2,5} et 97% des PM₁. La métallurgie des métaux représentent environ 6% des émissions de PM_{2,5} et PM₁₀ tandis que la contribution des autres secteurs est négligeable.

1.2.4 Mécanismes de formation

En plus des émissions primaires présentées au paragraphe précédent, les émissions secondaires contribuent également à la charge en aérosol de l'atmosphère, surtout pour les tailles les plus fines, et avec une composition chimique très variée. On distingue les aérosols secondaires formés à partir de composés inorganiques ou organiques en phase gazeuse. Les mécanismes de formation de ces AOS (aérosol organique secondaire) et AIS (aérosol inorganique secondaire) sont présentés ci-après.

Aérosol organique secondaire

Comme nous l'avons indiqué dans la section 1.1.4, la dégradation des COV en phase gazeuse est initiée par réactions avec le radical hydroxyle (OH), O₃, ou le radical nitrate (NO₃) ou par photolyse. L'étape d'oxydation initiale conduit à la génération d'un ensemble de produits organiques contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels polaires tels que les aldéhydes, les cétones, les alcools, les nitrates, les acides carboxyliques, etc., et conduit à des COV plus solubles dans l'eau. Les AOS sont formés à partir des produits d'oxydation les moins volatils. Selon les estimations, l'AOS contribue à environ 30-60% de l'aérosol organique global (OA) en atmosphère urbaine et à plus de 70% en milieu rural (Zhang et al. 2007). Environ 90% de l'AOS est considéré provenir des COV biogéniques (BVOC) (Kanakidou et al. 2005). Mais des observations récentes sur le terrain suggèrent que les AOS anthropiques pourraient être plus importants à l'échelle locale (Volkamer et al. 2006, de Gouw et al. 2008, Kleinman et al. 2008). Les COV précurseurs majeurs anthropiques et biogéniques sont présentés dans le Tableau 1-5.

Tableau 1-5 Précurseurs anthropiques et biogéniques de la formation d'AOS, adapté d'après (Hallquist et al. 2009)

Type de précurseurs	Sources	Produits d'oxydation identifiés dans l'AOS
Anthropique		
Aromatiques	Essence, solvant	Anhydrides cycliques, Nitrophénols aromatiques, Dicarbonylés, Acides carboxyliques
Alcènes	Essence, Diesel	Aldéhydes, Acides carboxyliques, Furanones
Acides gras	Cuisson	Acides dicarboxyliques, Esters, Oxo-acides
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	Combustion	HAP oxygénés, HAP nitrés
Plastifiants	Plastique	Phtalates
Biogénique		
Isoprène	Végétation	Tétrols de méthyle, Acides carboxyliques, Organosulfates
Monoterpènes	Végétation	Aldéhydes, Acides carboxyliques, Organosulfates, Oligomères
Sesquiterpènes	Végétation	Acides carboxyliques

La formation d'AOS ne dépend pas uniquement de la volatilité des gaz précurseurs, mais est également influencée par les réactions se produisant en phase condensée et par les

conditions atmosphériques telles que l'humidité, la quantité d'ions dissous et le pH (Gao et al. 2004). Les réactions en phase condensée qui augmentent la masse des molécules peuvent réduire considérablement la volatilité de la matière organique. Ainsi, même l'acétylène (C_2H_2), le plus petit hydrocarbure après le méthane, peut produire des AOS de manière importante en raison de la production de glyoxal lors de sa dégradation (Volkamer et al. 2009).

Les hydrocarbures aromatiques sont émis dans l'atmosphère par les émissions liées au transport et à l'utilisation de solvants. La Figure 1-8 présente l'exemple du mécanisme de dégradation par réaction avec $\cdot OH$ du toluène.

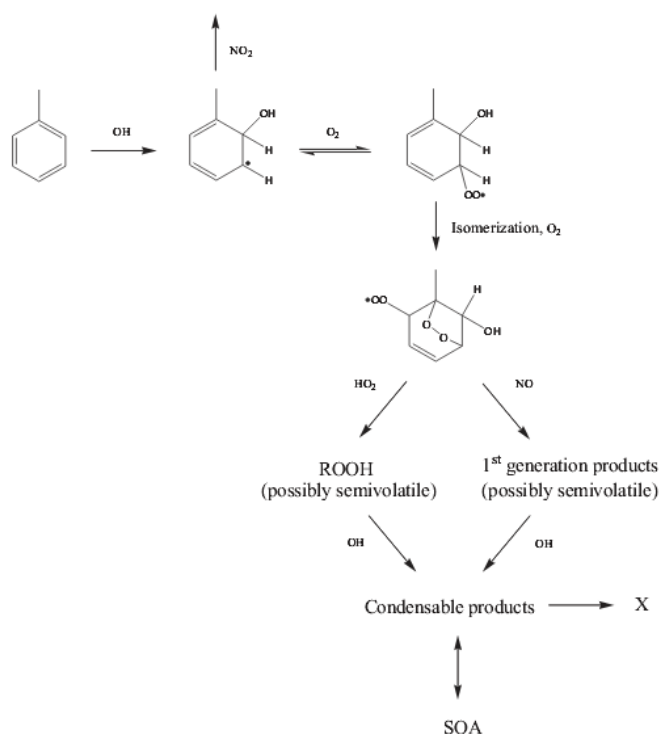


Figure 1-8 Mécanisme simplifié de la photo-oxydation du toluène. X représente les produits restés en phase gazeuse (Ng et al. 2007)

D'abord, le radical $\cdot OH$ s'additionne sur le cycle aromatique et forme le radical méthylhydroxycyclohexadiényle (Forstner et al. 1997). Ensuite, il est oxydé par O_2 en radical alkoyle qui se décompose en différents isomères du **butènedial (cis- ou trans-)**. Ces isomères peuvent réagir avec HO_2 pour former des peroxydes $ROOH$ ou avec NO pour former des composés secondaires de première génération. Ces composés sont considérés comme semi-volatils, c'est-à-dire qu'ils se condensent facilement et participent à la formation d'AOS.

D'autres mécanismes impliquant l'ozonolyse de composés présentant une double liaison (notamment ceux de la famille des terpènes) conduisent également à la formation d'AOS (Seinfeld and Pandis 2006, Duncianu 2012, Braure 2015).

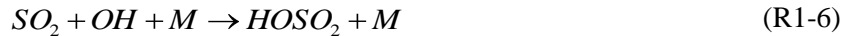
Aérosol Inorganique Secondaire

Trois composés gazeux inorganiques sont principalement responsables des AIS observés dans la fraction submicronique : le dioxyde de soufre SO₂, le dioxyde d'azote NO₂ et l'ammoniac NH₃. La formation de chlorures submicroniques est généralement négligeable. Les processus de formation de chacune des espèces particulières associées sont détaillés ci-après.

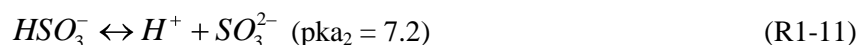
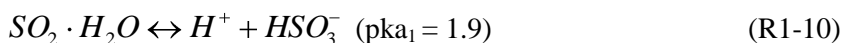
1. Sulfates

L'oxydation du SO₂ gazeux en sulfate particulaire peut avoir lieu dans la phase gazeuse par oxydation par le radical OH (Stockwell and Calvert 1983, Atkinson and Lloyd 1984), ou par H₂O₂ ou O₃ dans la phase aqueuse (Jacob and Hoffmann 1983, Schwartz 1987).

L'oxydation de SO₂ en phase gazeuse produit H₂SO_{4(g)} (Alexander et al. 2009) :

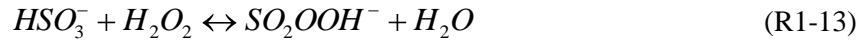


L'acide sulfurique ainsi généré a une très forte capacité à nucléer en présence de molécules d'eau et à former de nouvelles particules par condensation d'autres espèces de faibles volatilités (Curtius 2006). Mais le sulfate particulaire dans l'atmosphère est principalement produit par des voies hétérogènes en phase aqueuse (Saxena and Seigneur 1986). La plupart du SO₂ est dissous dans les gouttelettes d'eau :

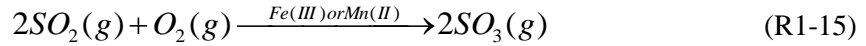


Le SO₂ dissous total se réfère à la somme de SO₂·H₂O, HSO₃⁻ et SO₃²⁻. Ensuite, l'oxydation en phase aqueuse est réalisée par l'ozone ou H₂O₂ dissous :

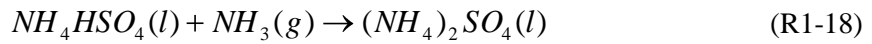




D'autres processus tels que l'oxydation hétérogène de S(IV) par Fe(III) ou Mn(II) (Jacob and Hoffmann 1983) peuvent se produire, surtout dans les zones industrielles où les métaux lourds ont été mis en évidence comme traceurs importants (Alleman et al. 2010, Riffault et al. 2015) :



Lorsque l'acide sulfurique est formé dans l'atmosphère, il réagit facilement avec de l'ammoniac issu des activités agricoles principalement, et conduit in fine à la formation de sulfate d'ammonium (Matsumoto and Tanaka 1996) :



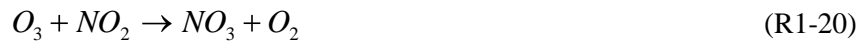
2. Nitrates

Les nitrates particulaires se forment principalement à partir des émissions de NO_x, mais de manière non linéaire (Blanchard et al. 2000). L'oxydation de NO₂ en phase gazeuse forme HNO₃. Par contre, les réactions en phase aqueuse sont négligeables car très lentes dans les conditions ambiantes (Seinfeld and Pandis 1998).

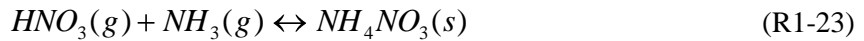
Pendant la journée, HNO₃ est produit par réaction de NO₂ avec OH :



Pendant la nuit, les réactions suivantes deviennent plus importantes en raison de la présence des radicaux nitrates :

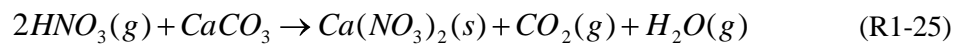
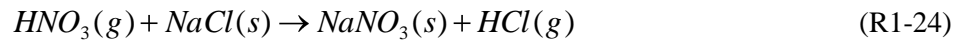


L'acide nitrique HNO₃ et l'ammoniac NH₃ peuvent établir l'équilibre suivant pour peu que le soufre particulaire soit neutralisé car NH₃ réagit préférentiellement avec l'acide sulfurique :



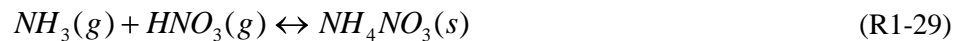
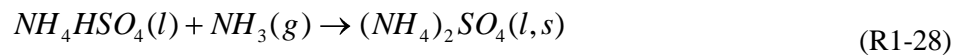
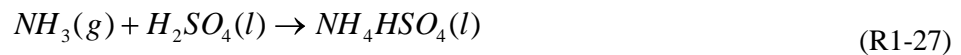
Le nitrate d'ammonium est instable thermodynamiquement en raison des pressions de vapeur très élevées de NH_3 et HNO_3 . Il reforme l'acide nitrique en phase gazeuse à partir de $T > 20^\circ C$. A $T > 25^\circ C$, sa volatilisation est complète (Schaap et al. 2004).

On peut noter que les nitrates peuvent également se retrouver dans la fraction PM_{10} , par réactions chimiques avec les poussières minérales calcaires ou les sels marins majoritairement présents dans cette fraction grossière :



3. Ammoniums

NH_3 est le gaz précurseur pour la formation d'aérosol NH_4^+ . Cette conversion dépend de la concentration des aérosols acides dans l'atmosphère. Les réactions suivantes résument la production des aérosols NH_4^+ en phase gazeuse (g), liquide (l) ou solide (s) (Finlayson-Pitts and Pitts 1986).



4. Chlorures

Le chlorure d'origine secondaire est présent sous forme de chlorure d'ammonium (NH_4Cl). Son mécanisme de formation est indiqué dans la réaction (1-28). HCl provient d'émissions directes de la combustion de biomasse ou de charbon ou de l'incinération de déchets (Andreae et al. 1996, McCulloch et al. 1999). Certains procédés industriels peuvent aussi générer des émissions primaires de chlorures particuliers, par exemple KCl utilisé dans le secteur sidérurgique (Crenn et al. 2015a, Riffault et al. 2015).

On rappelle que les chlorures particulaires sont principalement d'origine primaire, issus des sels marins (NaCl, MgCl₂), mais qu'ils sont majoritairement présents dans la fraction grossière et considérés comme réfractaires, donc non mesurés par AMS/ACSM même si des températures de vaporisation plus élevées ont permis de les détecter avec cet instrument (Ovadnevaite et al. 2012).

1.2.5 Effets sanitaires des particules

Au cours des 20 dernières années, beaucoup d'études épidémiologiques et toxicologiques sur les effets sanitaires des PM ont été publiées (Cohen et al. 2005, Elder et al. 2009, Ramgolam et al. 2009, Kelly and Fussell 2012). Le comportement des particules à l'intérieur du système respiratoire humain dépend fortement de leur taille. Les particules de plus de 10 µm se déposent dans le nasopharynx et peuvent être absorbées par voie digestive (Heyder et al. 1986). Les particules entre 2,5 et 10 µm se déposent principalement dans les bronches primaires (Brunekreef and Forsberg 2005). Les PM_{2,5} peuvent pénétrer dans les alvéoles et les bronchioles terminales (Churg and Brauer 1997). De nombreuses études ont démontré les effets délétères d'une exposition aux particules ambiantes PM₁₀ et PM_{2,5}, avec notamment une réduction de la fonction pulmonaire, qui peut entraîner une augmentation des bronchites (R. W. Clarke 1999), de l'asthme et des allergies infantiles (Brauer et al. 2002), jusqu'au cancer du poumon (Pope et al. 2002). La pollution atmosphérique par les particules peut aussi conduire à des pathologies cardiovasculaires (Dockery 2001, Pope et al. 2004). Ces effets impactent plus les populations sensibles comme les jeunes enfants (Dockery et al. 1989, Pope and Dockery 1992), les personnes âgées (Devlin et al. 2003) et les personnes avec maladies respiratoires ou cardiovasculaires pré-existantes (Sunyer et al. 2000, Pope et al. 2004). En milieu urbain, les PM₁ jouent un rôle plus important sur la santé humaine que les PM_{2,5} en raison de leur origine anthropique dominante (Pérez et al. 2008, Mbengue et al. 2014), de leur capacité à pénétrer plus profondément dans la région alvéolaire (Mazzarella et al. 2012), et de leur potentiel pro-inflammatoire lié à leur composition chimique (Ramgolam et al. 2009). A part la taille, les impacts sanitaires des particules dépendent de plusieurs caractéristiques telles que leur forme, leur concentration en masse et leur composition chimique, mais ils dépendent aussi de la réactivité, l'acidité, et la solubilité des particules (Kelly and Fussell 2012). Il est donc important d'étudier la concentration massique et la composition chimique des particules dans les zones d'exposition.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime qu'environ 0,8 million de décès par an sont imputables à une exposition chronique aux PM_{2,5}, ce qui place ce type

d'exposition au 13^{ème} rang mondial des causes de mortalité (OMS 2002, Cohen et al. 2005, Elder et al. 2009). En Europe, d'après le rapport Clean Air For Europe (CAFE 2005), les particules fines PM_{2,5} d'origine anthropique sont responsables de 42 000 décès par an et d'une diminution moyenne de l'espérance vie de 9,6 mois pour l'ensemble des pays présentés sur la Figure 1-9a. La diminution de l'espérance de vie imputable aux PM_{2,5} en France est proche de cette valeur moyenne avec 9,3 mois de diminution. Cependant, les pays voisins proches de la région Nord-Pas-de-Calais, tels que la Belgique et les Pays-Bas, sont plus impactés avec une diminution d'environ 15,5 mois. Dans ce contexte, la Figure 1-9b prend en compte la répartition de la population afin d'exprimer l'impact sanitaire des PM_{2,5} en années de vie perdue (*Years of life lost* ou YOLL). Cette figure montre que cette problématique est très importante dans le département du Nord.

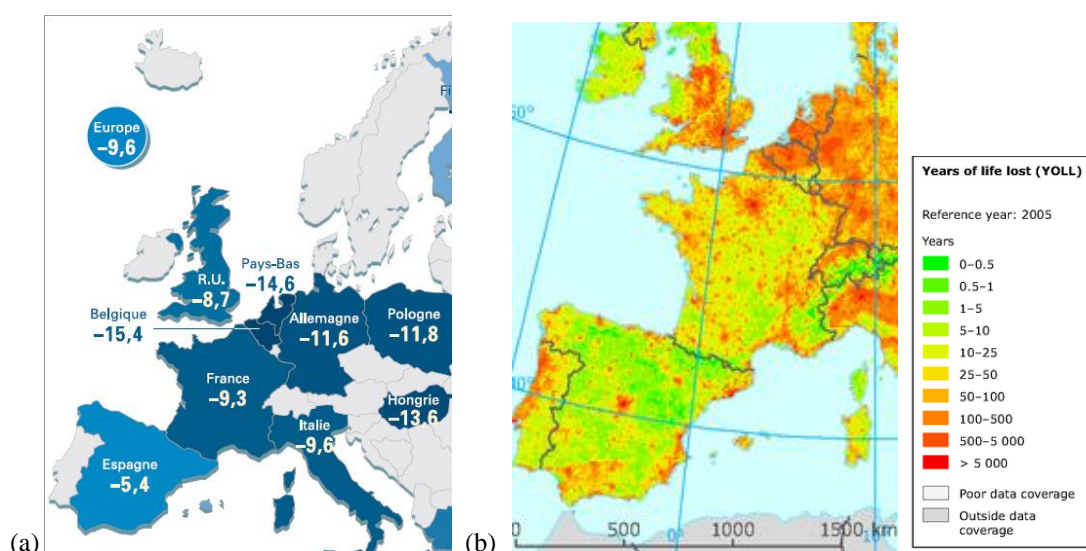


Figure 1-9 Diminution de l'espérance de vie en Europe imputable aux particules fines PM_{2,5}, (a) valeur moyenne (en mois) par pays en 2000 (CAFE 2005) et (b) années de vie perdues cumulées en 2005 en considérant la densité de population (EEA 2010)

Enfin, un rapport récent de l'Agence Santé Publique France (Pascal et al. 2016) a affiné les résultats pour la France en utilisant des données plus récentes (2007-2008) et en passant à l'échelle de la commune. 48 000 décès par an (soit 9% de la mortalité) seraient imputables aux PM_{2,5} anthropiques, en cohérence avec les estimations précédentes, dont plus de la moitié dans les villes de plus de 100 000 habitants.

La réglementation sur la pollution des particules (PM₁₀ et PM_{2,5}) est définie par des directives européennes (Directives européennes 2008/50/CE et 2004/107/CE), qui sont

transcrites dans le droit français par le Décret n°2010-1250 du 21 octobre 2010. Pour les PM_{10} , la valeur moyenne journalière ne doit pas dépasser $50 \mu\text{g m}^{-3}$ plus de 35 jours par an, et dans le même temps, la valeur moyenne annuelle doit rester inférieure à $40 \mu\text{g m}^{-3}$. Les seuils d'information et d'alerte sont fixés à 50 et $80 \mu\text{g m}^{-3}$ en moyenne sur 24h, respectivement. Pour les $PM_{2,5}$, la valeur limite annuelle est à $25 \mu\text{g m}^{-3}$. Les objectifs, qui sont des niveaux à atteindre à plus long terme, sont à 30 et $10 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les PM_{10} et $PM_{2,5}$, respectivement. Aucune réglementation n'existe pour les particules de tailles plus petites.

1.3 Phénomènes dynamiques responsables du transport et de la dispersion des polluants

1.3.1 Introduction

Ce travail porte sur l'analyse de la pollution de l'air en un site récepteur, influencé par de multiples sources urbaines et industrielles dans un rayon d'une dizaine de kilomètres, c'est-à-dire en champ proche. Dans ce contexte, l'atmosphère joue d'abord un rôle important sur le transport et la dispersion des polluants issus de sources diffuses ou canalisées. Cependant, les conditions météorologiques agissent également sur les émissions des diverses sources, s'agissant par exemple de l'évaporation, et sur les transformations chimiques au cours du transport, du fait du rôle du rayonnement solaire. Les études précédentes ont montré l'intérêt d'une analyse conjointe des mesures de polluants et des grandeurs météorologiques, afin de mieux appréhender la pollution locale d'une masse d'air et d'identifier la nature et la contribution des sources (Xiang et al. 2012). Dans cette partie, on se propose d'introduire la nature et les échelles des phénomènes météorologiques pertinents.

1.3.2 Dimension des phénomènes atmosphériques

Les mouvements atmosphériques sont induits par le rayonnement solaire, et s'effectuent en interaction avec les continents et les océans, à des échelles de temps et d'espace extrêmement variées. Les phénomènes atmosphériques peuvent être classés en considérant leurs dimensions spatiales et temporelles. A cet égard, on fait souvent référence à l'étude d'Orlanski (1975) présentée dans la Figure 1-10.

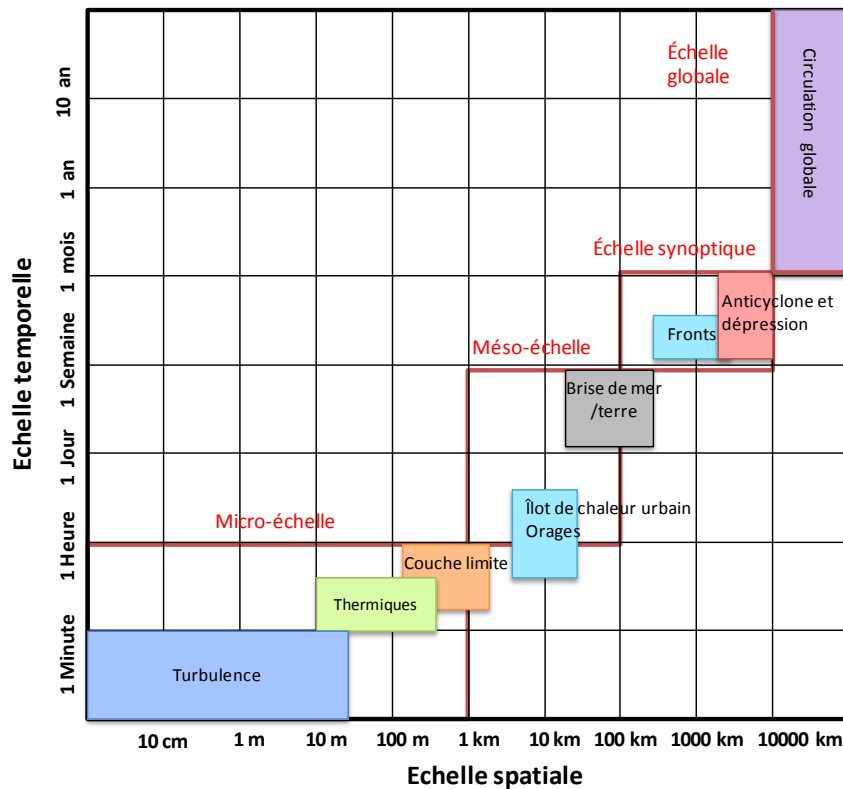


Figure 1-10 Échelles spatiales et temporelles des phénomènes atmosphériques, adapté de (Orlanski 1975)

L'état de l'atmosphère, à un instant donné, doit être vu comme un ensemble de phénomènes météorologiques à plusieurs échelles spatiales et temporelles et imbriqués. Du côté des plus petites échelles, les phénomènes de turbulence sont responsables de la dispersion des polluants et sont classés dans le domaine des phénomènes à micro-échelle, définie par une échelle de temps inférieure à une heure et des dimensions inférieures à 1 kilomètre. Par son extension verticale de l'ordre d'un kilomètre, la couche limite atmosphérique se trouve également dans le domaine micro-échelle. Rappelons que la couche limite a été définie comme « la partie de la troposphère qui est directement influencée par la surface terrestre, et répond aux forçages de surface dans un délai d'une heure ou moins » (Stull 1988). A méso-échelle, c'est-à-dire à une extension spatiale de 1 km à 100 km et temporelle d'une heure à une journée, on trouve les phénomènes météorologiques locaux comme les courants de pente et la brise de mer. A l'échelle synoptique, les anticyclones, les dépressions et les fronts ont des dimensions de plusieurs milliers de kilomètres et durent plusieurs jours. L'échelle globale se caractérise par des dimensions spatiales de l'ordre de 10 000 km et temporelle d'une semaine jusqu'à plusieurs années. Par exemple, la mousson est considérée comme un phénomène météorologique à cette échelle et permet de transporter des polluants au niveau global.

La survenance de phénomènes de petite échelle est liée aux phénomènes à échelle synoptique. Dans le cas d'une zone urbano-industrielle, l'échelle spatiale ne dépasse pas quelques dizaines de kilomètres et l'échelle de temps associée est de quelques minutes à quelques heures. Pour étudier la pollution industrielle, par exemple la dispersion de panaches, il est par conséquent nécessaire de prendre en compte les phénomènes à micro-échelle, mais ceux-ci sont naturellement liés aux phénomènes d'échelle supérieure. Le transport des polluants à longue distance est principalement lié aux phénomènes de grande échelle, mais les phénomènes de convection jouent aussi un rôle dans leur mouvement vertical et leur dispersion, notamment dans la couche limite.

1.3.3 Durée de vie des polluants

Les polluants atmosphériques, sous forme gazeuse ou particulaire, ont une durée de vie dans l'atmosphère définie comme le temps en moyenne pendant lequel la substance restera dans l'atmosphère avant d'être éliminée (Seinfeld and Pandis 2006). La durée de vie moyenne d'un polluant introduit dans l'atmosphère peut varier de moins d'une seconde à des centaines d'années, selon la nature du polluant, son parcours atmosphérique et l'efficacité des processus d'élimination.

La Figure 1-11 représente la durée de vie de plusieurs constituants atmosphériques, dans un diagramme spatio-temporel des échelles météorologiques. Les espèces sont divisées en 3 groupes selon leur durée de vie courte, moyenne ou longue.

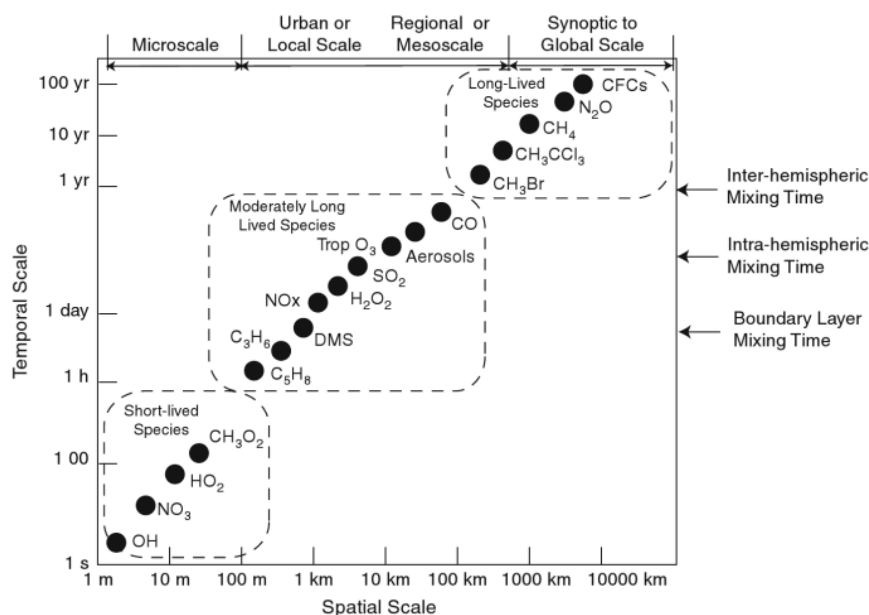


Figure 1-11 Échelles spatiales et temporelles de la variabilité des constituants atmosphériques, adapté de (Seinfeld and Pandis 2006)

Les espèces à courte durée de vie sont associées aux phénomènes à micro-échelle. Ils se présentent à des échelles de moins d'une heure et d'une centaine de mètres. Par exemple, les radicaux OH ont une durée de vie très courte de quelques secondes dans l'atmosphère (Hogan and Davis 1974, Atkinson 1986). Au contraire, les gaz à effet de serre comme le méthane et les chlorofluorocarbones (CFCs) sont des espèces à durée de vie longue (plus de cent ans) dont les effets s'exercent à échelle globale (Ravishankara and Lovejoy 1994, Lelieveld et al. 1998, Rigby et al. 2013). Notre étude en champ proche, impliquant principalement des phénomènes d'échelles locale à régionale, concernent essentiellement les espèces à durée moyenne comme SO₂, les NO_x, certains COV en phase gazeuse et les aérosols submicroniques en phase particulaire. Le temps de vie du SO₂ gazeux dans l'atmosphère varie entre 0,6 à 1 jours au niveau global (Pham et al. 1995, Berglen et al. 2004). Mais à l'échelle locale, le temps de vie du SO₂ peut être réduit à ~2h en fonction des conditions de photolyse et de l'humidité relative (Zhou et al. 2012). La durée de vie atmosphérique moyenne des aérosols varie de moins d'un jour pour les très grosses particules (>10 µm) jusqu'à 2 à 4 semaines pour les particules plus petites dans les régions éloignées des précipitations et des zones de convection fortes (Seinfeld and Pandis 1998, Textor et al. 2006). Par conséquent, sous nos latitudes, l'observation d'une pollution par des particules fines peut résulter de sources locales, mais aussi du transport à longue distance de l'échelle régionale à l'échelle globale.

1.3.4 La turbulence atmosphérique

À micro-échelle, la turbulence à proximité de la surface terrestre est très importante pour la dispersion des panaches de pollution. Elle peut se traduire, en effet, par une dilution des polluants émis par les sources diffuses par mélange avec un air moins pollué, ou encore favoriser la dispersion des sources canalisées en altitude et générer une pollution au niveau du sol. La turbulence à micro-échelle est créée par les échanges thermiques et mécaniques dans l'atmosphère au voisinage de la surface de la Terre. Le soleil chauffe le sol qui réchauffe, à son tour, les masses d'air adjacentes, entraînant des phénomènes de convection et une turbulence d'origine thermique. La turbulence d'origine mécanique est liée au forçage par le vent synoptique et à la rugosité du sol.

1.3.4.1 Définition et la turbulence

Pour une grandeur physique donnée, la composante turbulente représente les fluctuations à moyenne nulle de cette grandeur autour de sa valeur moyenne. Par exemple, la

composante turbulente u' du vent de vitesse instantanée u , s'écrit en fonction de la vitesse moyenne :

$$u' = u - \bar{u} \quad \text{avec} \quad \bar{u}' = 0 \quad (\text{Eq.1-31})$$

La turbulence à micro-échelle est un phénomène en trois dimensions. Par conséquent, des rafales dans une direction donnée ont des effets turbulents dans toutes les directions. La turbulence se calcule donc sur les trois composantes du vent (u , v , w), correspondant respectivement à la vitesse instantanée du vent se déplaçant vers l'est, vers le nord et du vent ascendant. Parmi tous les paramètres météorologiques, les études précédentes ont montré le rôle clé de la fluctuation de vitesse verticale (σ_w) dans le cadre de la dispersion de polluants issus de sources urbaine et industrielles (Xiang et al. 2012).

La fluctuation de vitesse verticale (σ_w) est définie par l'écart-type de la composante turbulente de la vitesse verticale w_i' sur les N mesures pendant la durée d'échantillonnage :

$$w'_i = w_i - \bar{w} \quad (\text{Eq.1-32})$$

$$\sigma_w^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^{N-1} (w'_i)^2 = \overline{(w')^2} \quad (\text{Eq.1-33})$$

où w_i est la vitesse verticale instantanée et \bar{w} est la vitesse verticale moyenne.

1.3.4.2 Stabilité atmosphérique

La stabilité de l'atmosphère influence fortement la dispersion des polluants. Cette stabilité dépend du profil vertical de la température. Quand le gradient thermique vertical est inférieur au gradient adiabatique, l'atmosphère est considérée stable, et instable dans le cas contraire. Dans une atmosphère instable, les petits mouvements verticaux ont tendance à s'amplifier et à générer de la turbulence.

Le Tableau 1-6 représente le classement de stabilité de Pasquill (Pasquill 1961). Cette classification est une méthode classique pour définir la stabilité de la couche de surface à partir d'un classement de grandeurs météorologiques standards, en l'occurrence la vitesse du vent horizontal, le rayonnement solaire et la couverture nuageuse.

Tableau 1-6 Conditions météorologiques définies par le classement de stabilité de Pasquill* (Pasquill 1961)

Vitesse du vent (m s ⁻¹)	Jour			Nuit	
	Rayonnement solaire incident (W m ⁻²)			Couverture nuageuse	
	Fort (> 600)	Modéré (300-600)	Faible (< 300)	>50%	≤ 50%
< 2	A	A-B	B	E	F
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
>6	C	D	D	D	D

*Le classement est donné par des lettres de A à F : A) très instable; B) instable; C) peu instable; D) neutre; E) stable ; F) très stable

Un autre paramètre permettant de caractériser la stabilité est la longueur de Monin-Obukhov qui est utilisée pour décrire les effets de la flottabilité sur les écoulements turbulents dans la couche de surface (Monin and Obukhov 1954, Obukhov 1971). Elle a été formulée en utilisant le critère de Richardson pour la stabilité dynamique (Obukhov 1971). Le nombre de Richardson est défini comme :

$$R_i = \frac{g \left(\frac{\Delta\theta}{\Delta z} \right)}{T \left(\frac{\Delta u}{\Delta z} \right)^2} \quad (\text{Eq. 1-34})$$

où $\Delta\theta$ et Δu sont les gradients de température potentielle et de vitesse du vent entre Δz , respectivement ; T est la température mesurée sous abri et g est l'accélération de gravité. Cette grandeur permet de relier la stabilité atmosphérique aux profils verticaux de température et de vent. En générale, R_i est négatif pour une atmosphère instable et positif pour une atmosphère stable.

La longueur de Monin-Obukhov est définie de la manière suivante :

$$L = - \frac{u_*^3 \overline{\theta'_v}}{kg \overline{(w'\theta'_v)}_s} \quad (\text{Eq.1-35})$$

où u_* est la vitesse de frottement (m/s), θ'_v est la température potentielle virtuelle (K), k est la constante de von Karman, w' est la fluctuation de vitesse verticale (m/s). Le terme $\overline{w'\theta'_v}$ désigne le flux de chaleur sensible dans la couche de surface (mK/s). Physiquement, la longueur de Monin-Obukhov représente la hauteur pour laquelle la production d'énergie cinétique turbulente par la flottabilité commence à dominer par rapport la turbulence mécanique (Stull 1988). L'inverse de la longueur de Monin-Obukhov peut être utilisé pour

caractériser le degré de stabilité de la couche limite de manière équivalente aux classes de Pasquill (Tableau 1-7).

Tableau 1-7 Classement de la stabilité de Pasquill-Gifford corrélé avec la longueur de Monin-Obukhov (Pasquill and Smith 1983, Xiang 2011)

Classement de la stabilité	1/L
A	$1/L < -0,072$
B	$-0,072 \leq 1/L < -0,015$
C	$-0,015 \leq 1/L < -0,002$
D	$-0,002 \leq 1/L < 0,003$
E	$0,003 \leq 1/L < 0,016$
F	$0,016 \leq 1/L$

1.3.5 Couche limite atmosphérique (CLA)

La profondeur de la CLA est très variable dans le temps et l'espace, variant d'une centaine de mètres à plusieurs kilomètres selon l'ensoleillement et le vent synoptique. La nature et l'évolution de la CLA influencent fortement la dispersion et le transport des polluants (McNider et al. 1988, Chen et al. 2001). La CLA se compose de trois parties distinctes illustrées dans la Figure 1-12.

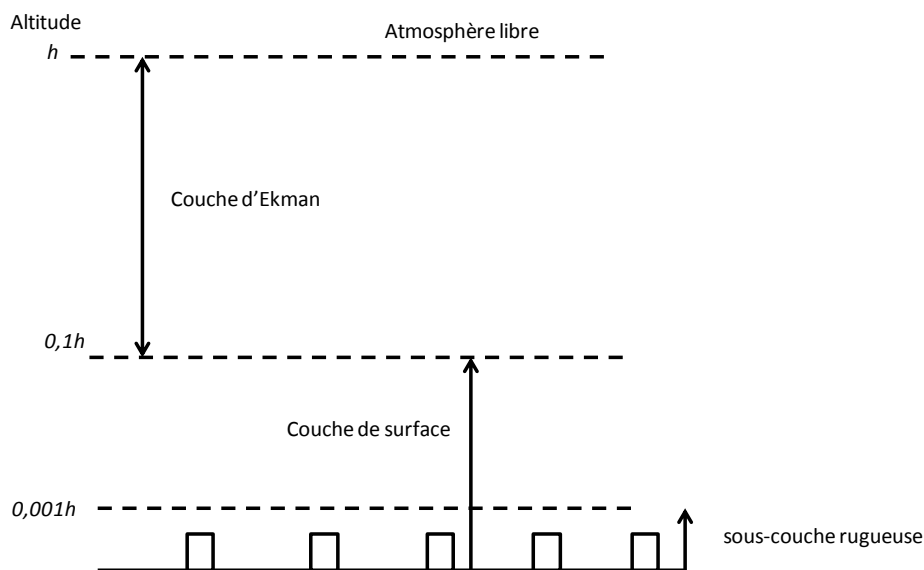


Figure 1-12 Structure schématique de la couche limite atmosphérique

La couche d'Ekman est la partie supérieure de la couche limite caractérisée par un profil de vent dépendant de la force de Coriolis, du gradient de pression et du frottement de l'air. La vitesse du vent décroît et la direction tourne quand l'altitude diminue. La couche de

surface au-dessous de la couche d'Ekman est au contact direct du sol et son épaisseur ne dépasse pas un dixième de l'épaisseur de la CLA. Le vent dépend de la convection thermique, liée au profil vertical de température, et des effets mécaniques (effet du relief), et la force de Coriolis y est négligeable. La sous-couche rugueuse, dans la partie inférieure de la couche de surface varie de quelques centimètres en mer à quelques dizaines de mètres en zone urbaine et est liée à la rugosité de la surface.

La Figure 1-13 illustre l'évolution de la couche limite en situation anticyclonique. Elle se compose de trois grandes parties : une couche de mélange turbulente (verte) ; une couche résiduelle moins turbulente contenant un air âgé issu de la couche de mélange antérieure (gris) ; et une couche limite nocturne stable (noir). Le développement de la couche limite au cours de la journée dépend du cycle de réchauffement et de refroidissement et aussi de la topographie. Dans la journée, l'épaisseur de la CLA varie généralement entre 1 et 2 km en fonction de l'ensoleillement et de la saison. Elle est plus basse en hiver qu'en été. Pendant la nuit, la CLA diminue entre 100 et 300 m en fonction du vent et du refroidissement en surface.

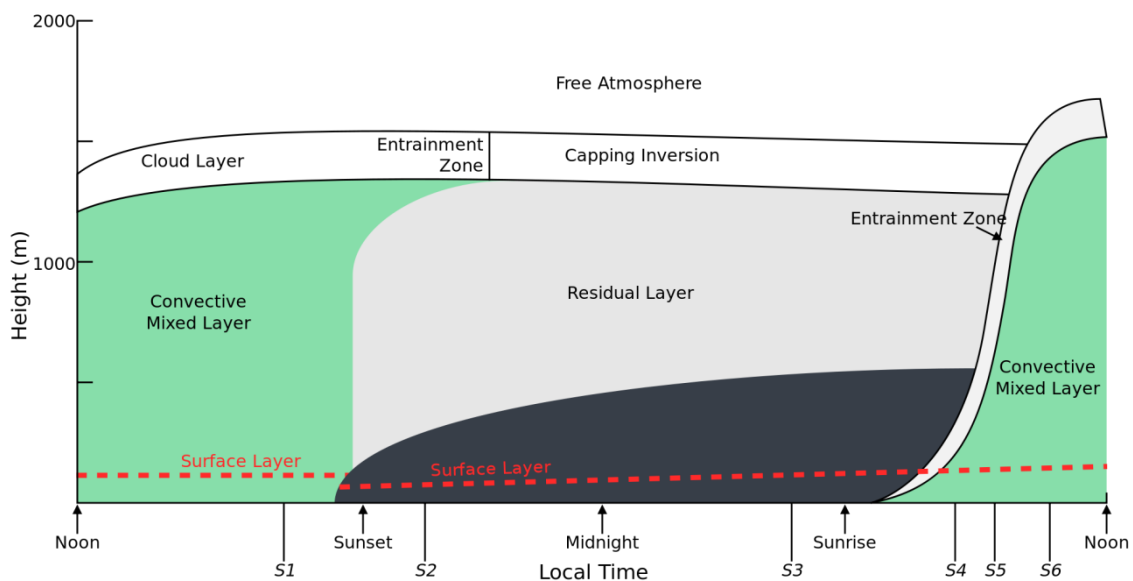


Figure 1-13 Evolution de la couche limite dans les régions à haute pression, d'après (Stull 1988)

Après les premières heures suivant le lever du soleil, le réchauffement de l'air ambiant provoque la formation de la couche de mélange (S4) et la destruction de la stabilité de la couche limite nocturne. Ensuite, la couche de mélange convective se développe en altitude très rapidement (S5). L'épaisseur de la couche de mélange va se développer avec un fort taux de progression pouvant atteindre une vitesse de l'ordre de 1 m s^{-1} entre la fin de matinée (S6)

et le début d'après-midi. Durant l'après-midi, l'épaisseur de la couche de mélange atteint son maximum (S1). Les polluants y sont dispersés rapidement. Peu avant le coucher du soleil, la turbulence décroît dans la couche de mélange et la couche résiduelle se forme (S2).

Pendant la nuit, la partie basse de la couche limite se refroidit à cause du sol froid. Le gradient vertical de température s'inverse. On appelle cette phase la couche limite stable (CLS) (S3). L'effet de mélange est beaucoup moins efficace dans cette faible épaisseur. Au-dessus de la couche stable se situe la couche résiduelle. Sa hauteur est celle de la couche limite du jour précédent.

1.3.6 Phénomènes de brises

A méso-échelle, une zone d'étude proche de la mer pourra être influencée par des phénomènes de brises, qui peuvent modifier en profondeur la dispersion et le transport des polluants émis. Les phénomènes de brises de mer et de terre sont dus aux réponses thermiques contrastées des surfaces terrestres et aquatiques, en raison de leurs différentes propriétés et bilans énergétiques (Abbs and Physick 1992). La force de cette circulation est principalement fonction de la différence de température entre l'air sur la terre et l'air en mer (Hsu 1988). Les vitesses de vents associés à des brises de mer sont généralement de l'ordre de 5 m s^{-1} .

Le phénomène de brise de mer est présenté dans la Figure 1-14. Pendant la journée, le soleil réchauffe la surface de la mer et de la terre en même temps. Cependant, l'eau se réchauffe beaucoup plus lentement que la terre, donc l'air au-dessus de la terre sera plus chaud que l'air sur la mer. L'air chaud sur la terre s'élève tout au long de la journée, provoquant une basse pression à la surface. Au-dessus de l'eau, la haute pression se forme en raison de l'air plus froid. Pour compenser, l'air va s'écouler de l'océan vers la terre du fait de la pression plus élevée sur l'eau et de la basse pression sur la terre, causant une brise de mer. Pendant la nuit, les rôles sont inversés. L'air au-dessus de la mer est maintenant plus chaud que l'air au-dessus de la terre. La terre perd de la chaleur rapidement après le coucher du soleil, et l'air au-dessus se refroidit rapidement aussi. Cependant, la mer est capable de conserver cette chaleur après le coucher du soleil. Cela provoque une basse pression en mer et une haute pression sur la terre et il s'ensuit une brise de terre.

Des brises de mer et de terre s'établissent souvent au printemps, en été et au début de l'automne, en raison des plus grandes différences de température entre la mer et la terre à proximité, en particulier dans l'après-midi quand le chauffage solaire est maximal.

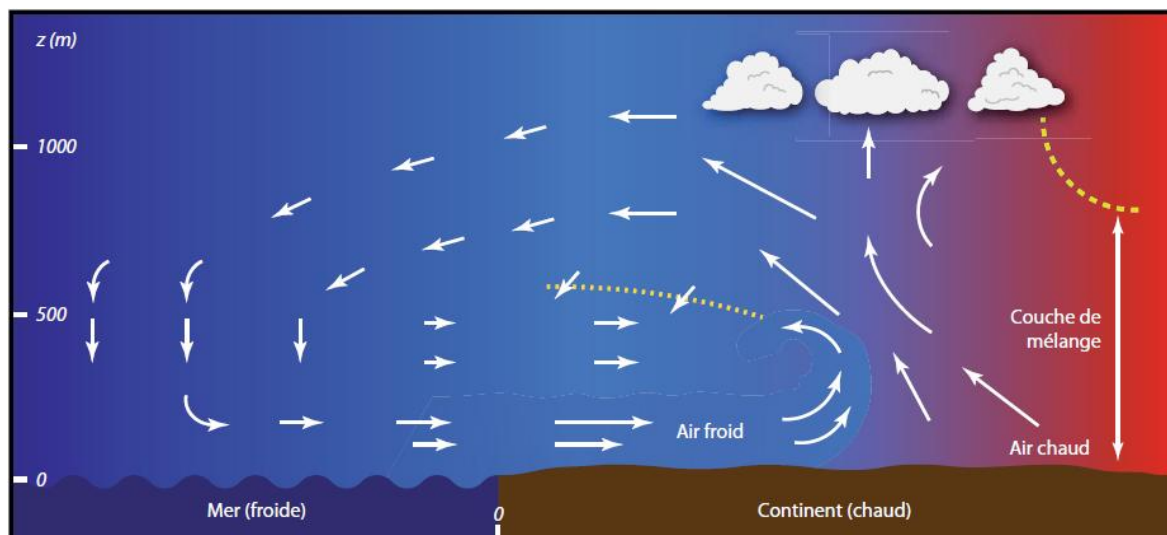


Figure 1-14 Circulation du vent de brise de mer (Stull 1988, Leroy 2008)

Les brises de mer et terre ont des effets directs et indirects sur les polluants rejetés en région côtière. Ils peuvent transporter les polluants vers la terre et mélanger l'air pollué continental avec l'air marin relativement propre (Miller et al. 2003). Des observations de ce type sur la zone de mesure visée seront détaillées dans le §1.3.8.

1.3.7 Phénomènes météorologiques à grande échelle

Les phénomènes météorologiques à échelle synoptique jouent un rôle dans le transport à longue distance des polluants.

1.3.7.1 Anticyclone et dépression

Au niveau de la mer, la pression moyenne est de 1013,25 hPa. On peut distinguer les basses pressions inférieures à cette pression moyenne et les hautes pressions au-dessus.

Un anticyclone est défini comme une zone de circulation atmosphérique autour d'un centre de haute pression, où l'air froid et sec descend vers le sol (illustré par Figure 1-15). Le sens de rotation est lié à la force de Coriolis avec le sens horaire dans l'hémisphère nord et le sens antihoraire dans l'hémisphère sud. A la base de l'anticyclone, les vents sont divergents, ceci entraîne un mouvement de subsidence. L'anticyclone empêche le développement de précipitations et se caractérise par un vent très faible du fait de faibles gradients de pression. Il s'ensuit une accumulation des polluants et une tendance à l'accentuation de la pollution.

Par contre, une dépression est une zone de masse d'air à basse pression, où l'air chaud et humide s'élève et se condense (Figure 1-15). En montant, l'air se refroidit et devient

rapidement saturé en humidité. Lorsqu'arrive le point de condensation, des gouttelettes d'eau se forment et donnent naissance aux nuages puis aux précipitations. Les précipitations vont lessiver les polluants solubles dans l'eau ou les particules avec les gouttes de pluie.

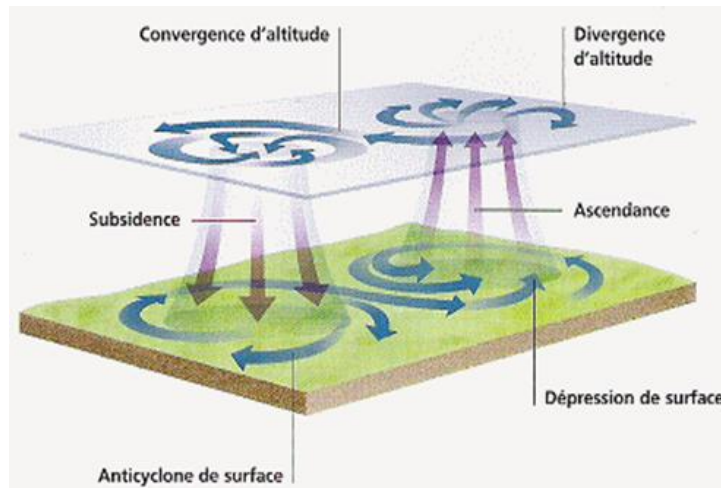


Figure 1-15 Représentation schématique de la convergence et de la divergence des vents d'altitude et de surface dans l'hémisphère Nord (Xiang 2011)

1.3.7.2 Front

Un front météorologique est une surface séparant deux masses d'air de différentes densités. Il peut être la cause principale de phénomènes météorologiques. Les masses d'air séparées par un front ont généralement des températures et humidités différentes. Les fronts froids et chauds sont illustrés dans la Figure 1-16.

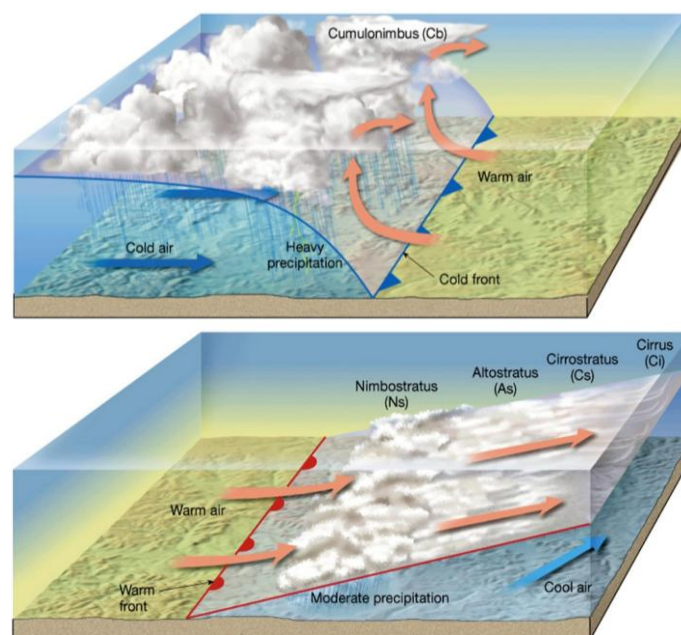


Figure 1-16 Représentation schématique (haut) d'un front froid et (bas) d'un front chaud (Tarbuck et al. 2006)

Les fronts froids peuvent engendrer des orages et des phénomènes météorologiques violents. Les fronts chauds sont généralement précédés par des nuages et des précipitations. Le beau temps apparaît généralement rapidement après le passage d'un front chaud. Les fronts froids se déplacent généralement d'ouest en est, tandis que les fronts chauds se déplacent vers les pôles. En raison de leur plus grande densité, les fronts froids se déplacent plus vite que les fronts chauds. Les montagnes et les eaux chaudes peuvent ralentir le mouvement des fronts. Lorsqu'un front devient stationnaire, et le contraste de densité à travers la frontière frontale disparaît, le front peut dégénérer en une ligne qui sépare des régions avec différentes vitesses de vent, appelée ligne de cisaillement. Ceci est plus fréquent en pleine mer.

1.3.8 Lien entre dynamique atmosphérique et polluants mesurés

Dans les paragraphes précédents, les paramètres météorologiques susceptibles de fortement influencer la dispersion et le transport des polluants atmosphériques ont été présentés. Ici nous allons résumer les travaux déjà réalisés reliant paramètres dynamiques et polluants atmosphériques.

Le vent et l'humidité relative sont considérés comme les paramètres météorologiques les plus importants qui influent sur le comportement des polluants à l'échelle locale (Elminir 2005). La direction du vent est le paramètre indispensable pour étudier les émissions en proximité de sources (par exemple, zone industrielle). Il permet de mieux choisir le site de mesure et peut éventuellement être intégré dans les modèles utilisés pour mieux estimer les sources de polluants (Paatero and Hopke 2002, Viana et al. 2006, Chan et al. 2011). Les polluants associés au trafic (par exemple, CO, NO₂, SO₂ et PM₁₀) atteignent leurs plus hauts niveaux de concentration lorsque la vitesse du vent est faible. Quand la vitesse de vent est plus élevée, les poussières peuvent être entraînées par le vent, contribuant ainsi à des concentrations élevées en matière particulaire (Elminir 2005). L'impact de l'humidité relative sur la composition et l'évolution des aérosols submicroniques non-réfractaires (PM₁-NR) a été étudié par (Sun et al. 2013). Toutes les concentrations en espèces chimiques de PM₁-NR augmentent linéairement avec RH quand RH < 50%. Quand RH > 50%, le taux d'accroissement diminue pour la plupart des espèces sauf pour les sulfates qui présentent des taux d'accroissement plus élevés.

L'influence de la température sur les COV biogéniques (Tarvainen et al. 2005), les espèces semi-volatiles et la formation d'AOS a aussi été étudiée : la formation d'AOS

s'accroît avec la diminution de la température (Sheehan and Bowman 2001, Takekawa et al. 2003). Le rayonnement solaire est un élément clé pour l'émission de certains COV biogéniques (Owen et al. 2002) et participe à la formation d'ozone via des réactions photochimiques dans la troposphère (Jenkin and Clemitshaw 2000). Les précipitations sont un processus de nettoyage rapide et efficace pour les aérosols dans l'air (Tang et al. 2005). Le lien entre hauteur de la couche limite et concentration d'aérosols a déjà été utilisé pour interpréter la pollution mesurée au niveau du sol (Quan et al. 2013).

Sur notre zone d'étude, une étude précédente (Boyouk et al. 2011) a montré que la concentration de $PM_{2,5}$ au niveau du sol est bien corrélée à l'inverse de la hauteur de couche de mélange. Ceci indique une dilution efficace des polluants lors du développement de la couche limite. Le front de brise de mer se caractérisait par une forte augmentation du coefficient d'extinction d'aérosol en dessous de 200 m avec une augmentation simultanée des $PM_{2,5}$ et PM_{10} . Par ailleurs, l'influence de la turbulence verticale sur les concentrations observées de certains COV a été mise en évidence (Xiang et al. 2012). L'identification des sources a couplé l'utilisation d'un modèle sources-récepteur de type PMF (*Positive Matrix Factorization*) et les observations micro-météorologiques. Cette étude a montré que l'augmentation de la turbulence verticale pouvait conduire à une moindre contribution des sources au niveau du sol et à une contribution accrue des sources en hauteur (telles que les panaches provenant de cheminées). L'impact de la turbulence verticale sur la dispersion des polluants était également affecté par la distance entre les sources et le site récepteur. Huit sources ont pu être identifiées, dont trois associées au secteur industriel.

1.4 Travaux réalisés antérieurement sur Dunkerque

Des campagnes de mesure antérieures sur les particules réalisées sur la zone de Dunkerque ont permis de renseigner les teneurs en métaux (i.e. Fe, Al, Ca, Na, K, Mg, Pb, etc.) (Alleman et al. 2010, Mbengue et al. 2014) et en espèces inorganiques telles que sulfate, nitrate, ammonium et chlorure (Lamaison 2006, Rimetz-Planchon et al. 2008) dans les PM_{10} . La fraction organique a également été étudiée pour les $PM_{2,5}$ sur la base de prélèvements sur filtres (Cazier et al. 2011, Crenn et al. 2015a) et pour les PM_1 non réfractaires (PM_1 -NR) avec un spectromètre de masse à aérosol haute résolution (HR-ToF-AMS) (Crenn 2013, Crenn et al. 2015a). Il a été montré que les variations saisonnières des concentrations et de la composition des PM_1 -NR dépendent de l'origine des masses d'air, des processus physico-chimiques et des conditions météorologiques. Par exemple, des teneurs élevées en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et en sulfates dans les PM_1 ont été

observées presque exclusivement en hiver pour des masses d'air en provenance de la zone industrielle, indiquant un impact significatif des émissions industrielles sur la zone de Dunkerque. D'après Cazier et al. (Cazier et al. 2011), le naphthalène (HAP le plus volatil) est en concentrations deux fois plus élevées sous influence industrielle que sous influence urbaine. L'étude de Garçon et al. (Garçon et al. 2006) a étudié la granulométrie des PM_{10} à Dunkerque et montré que les particules fines représentent une fraction importante (PM_1 : 64%, $PM_{2,5}$: 92%). Cependant, bien que ces études ont permis de renseigner certaines sources de particules sur la zone dunkerquoise, il existe encore de nombreuses incertitudes sur les sources de particules fines, en particulier les particules d'origine industrielle, et sur leur variabilité temporelle fine. En effet, les prélèvements réalisés sur filtres (résolution temporelle d'environ 24h – 72h) n'ont pas permis de suivre l'évolution rapide de la composition des aérosols et les deux campagnes de mesure impliquant un HR-ToF-AMS (pas de temps ~5 min) ont été réalisées sur de courtes durées (environ 1 mois chacune) avec des directions de vents rarement favorables pour étudier l'impact des émissions industrielles.

Les sources de composés organiques volatils, considérés comme des précurseurs potentiels d'aérosols organiques, ont également été renseignées sur la zone dunkerquoise. Badol et al (Badol et al. 2008b) ont réalisé une campagne de mesure longue d'environ une année (septembre 2002 - août 2003) et ont identifié 53 COV (22 alcanes, 16 alcènes, 1 alcyne, 12 composés aromatiques et 2 composés chlorés). Les profils journaliers, les variations saisonnières et les roses de pollution observés pour ces composés ont permis d'identifier des impacts forts du trafic routier, de l'évaporation de solvants et des émissions industrielles sur les concentrations mesurées. De plus, l'emploi d'un modèle sources-récepteur de type *Chemical Mass Balance* (CMB) a permis d'estimer les contributions de différentes sources d'émissions (Badol et al. 2008a), incluant 6 profils urbains (chauffage domestique, utilisation de solvants, fuites de gaz naturel, émissions biogéniques, évaporation de carburants et émissions véhiculaires) et 7 profils industriels (craquage d'hydrocarbures, raffinage de pétrole, stockage d'hydrocarbures, stockage de lubrifiants, raffinage de lubrifiant, traitement des surfaces et processus métallurgiques). Ainsi les gaz d'échappement automobile contribuent à environ 45-55% des concentrations observées en COV pour des masses d'air associées à une origine urbaine. Au contraire, les masses d'air provenant du secteur industriel étaient principalement impactées par des sources industrielles avec une contribution pouvant atteindre 80%. Roukos et al. (Roukos et al. 2009) ont réalisé deux campagnes de mesures en été et en hiver 2007 en utilisant une méthode de prélèvement passif des COV sur cartouches d'adsorbants. Cette étude a montré que la pollution transportée sur de longues distances a un

impact significatif sur les concentrations en COV dans le Dunkerquois lors de conditions météorologiques spécifiques. Comme déjà évoqué dans le paragraphe précédent, une étude couplant mesures chimiques et paramètres micro-météorologiques (turbulence verticale) a permis de mettre en évidence qu'une turbulence atmosphérique élevée conduit à une contribution moindre des sources d'émission surfaciques et à une contribution accrue des sources en hauteur (tels que les panaches provenant de cheminées) (Xiang et al. 2012). On peut toutefois noter que les différentes études sur les COV ont été basées sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse avec des prélèvements passifs sur cartouches ou en ligne, caractérisés par une résolution temporelle supérieure à l'heure, rendant difficile le suivi de leur évolution rapide à l'échelle locale.

Ces études antérieures sur les particules et les COV permettent une bonne estimation des concentrations et de la composition chimique des émissions. Quelques études portant sur la granulométrie des particules ont montré que les fractions fines sont très importantes. Les différents sites choisis par ces études nous permettent de mieux évaluer les influences multiples de la zone. Les résultats des modélisations statistiques sources-récepteur proposent aussi des profils de sources. Mais deux limites majeures à ces études sont la résolution temporelle des instruments qui n'arrivent pas à suivre les variations rapides en champ proche ; et/ou la durée des campagnes qui est relativement courte et ne permet pas d'observer certaines directions de vent.

1.5 Objectifs de la thèse et démarche scientifique retenue

1.5.1 Objectifs de la thèse

A la lumière de l'état de l'art présenté précédemment, l'objectif principal de cette thèse est le suivant : **Identifier et estimer la contribution des sources principalement responsables des concentrations mesurées en COV et PM₁ sur un site multi-influencé (émissions marines, urbaines, industrielles) et établir le lien entre la dynamique atmosphérique et les concentrations mesurées.**

Cet objectif peut se décliner en plusieurs sous-objectifs :

- Caractériser avec une résolution temporelle fine les polluants organiques en phases gazeuse et particulaire et certains paramètres de dynamique atmosphérique (vitesse et

direction du vent, turbulences, effet de brise...) en lien avec différentes situations météorologiques ;

- Mettre en évidence des traceurs de sources spécifiques ;
- Etablir le lien entre dynamique atmosphérique et évolution temporelle du carbone organique gazeux et particulaire.

1.5.2 Démarche scientifique

Pour répondre aux objectifs présentés ci-dessus, il est nécessaire d'appliquer une démarche permettant la mesure des COV, des aérosols et des paramètres de dynamique atmosphérique avec une résolution temporelle fine (inférieure à l'heure). Comme indiqué dans la Figure 1-10 et la Figure 1-11, les phénomènes à micro-échelle (turbulences et couche limite) sont inférieurs à une heure. Les COV (Tableau 1-2) et les particules fines peuvent aussi avoir des temps de vie courts. Pour suivre leurs évolutions rapides, il est donc nécessaire d'utiliser des instruments de mesures en temps réel.

La stratégie de mesure a consisté à organiser :

- d'une part, une période d'observation longue des espèces particulières submicroniques (inédite sur ce site) avec un instrument de type spectromètre de masse à aérosols, plus robuste et semi-autonome que le HR-ToF-AMS déjà déployé lors de deux campagnes (été, hiver) précédentes, pour la mesure des composés non réfractaires ; et un aethalomètre pour la mesure du carbone suie ;
- d'autre part, une période d'observation intensive lors de la saison estivale, pour mesurer, à haute résolution temporelle également mais avec des instruments nécessitant une présence quasi-quotidienne et des traitements de données plus lourds, l'évolution des espèces organiques.

La campagne longue (plus un an) a pour objectifs de mieux comprendre la variabilité temporelle des espèces particulières aux différentes échelles de temps (journalière, hebdomadaire, saisonnière) et également d'acquérir un large jeu de données dans des conditions de vent variables, permettant de discriminer les sources par modélisation statistique. La campagne intensive (en été pour observer d'éventuels processus photochimiques) a tenté de comprendre le rôle des précurseurs d'aérosols organiques en plus d'identifier des sources spécifiques selon les conditions de vent. Les deux campagnes sont décrites plus en détail dans le chapitre 2.

1.5.3 Zone d'étude

Le choix de la zone d'étude s'est porté sur la ville de Dunkerque, la quatrième ville la plus peuplée de la région Nord-Pas de Calais avec 91 000 habitants en 2012. Dunkerque est situé en bordure de la mer du Nord (Figure 1-17) à moins de 300 km de cinq capitales européennes : Paris, Amsterdam, Bruxelles, Londres et Luxembourg.



Figure 1-17 Localisation de Dunkerque (NPdC 2009)

Le Port de Dunkerque est le 3^{ème} port français de par ses nombreuses implantations industrielles. Il est aussi le 1^{er} port français d'importation des minerais et de charbon et le 2^{ème} port français pour les échanges avec la **Grande-Bretagne**. Le Grand Port Maritime de Dunkerque comporte des sites tels qu'Arcelor Mittal, Air liquide, Europipe et des installations pétrochimiques. Le port est également la première plateforme énergétique du Nord-Pas de Calais, hébergeant la centrale DK6 et le futur terminal méthanier. Une liste des installations et leurs localisations est disponible en Annexe 1 (Figure A1-1 et Tableau A1-1).

Les activités industrielles proches du port conduisent à des émissions annuelles élevées en COV (1 556 t, chiffres donnés pour l'année 2011), oxydes d'azote (NO et NO₂) (8195 t) et soufre (SO₂) (11 752 t), et en particules (3246 t) (DREAL 2012). Les émissions par secteur d'activités en région Nord-Pas de Calais et pour la communauté de Dunkerque ont été détaillées en 1.1.3 et 1.2.3.

1.5.4 Choix du site de mesure

Le choix de la localisation du site à instrumenter a été effectué sur la base des critères suivants :

- origines des masses d'air favorables à la discrimination de sources variées,

- distance avec les sources d'émission,
- conditions météorologiques,
- infrastructure adaptée aux types de mesures envisagées.

La Figure 1-18a représente les zones urbaines et industrielles sur la communauté urbaine de Dunkerque. Les zones industrielles et urbaines sont respectivement présentées en orange et en gris. Sur la base des critères de sélection du site et des campagnes de mesures déjà effectuées (Badol et al. 2008b, Xiang et al. 2012, Crenn 2013, Crenn et al. 2015a), deux sites potentiels ont été pré-sélectionnés : (1) Grande-Synthe, localisé au sud de la zone industrielle et à l'est de la zone urbaine, et susceptible, en fonction des directions de vent, d'être impacté de manière sélective par des sources industrielles variées ; et (2) Port-Est, localisé en bordure de la mer du Nord (~10 m), au nord-est de la zone industrielle et au nord de la zone urbaine, sous le vent potentiellement d'activités industrielles non discriminées. Ces deux sites sont soumis à des influences multiples (industrielles, urbaines et marines).

Les études réalisées à Grande-Synthe (Crenn 2013) ont cependant montré peu d'occurrences de vent provenant de la zone industrielle lors d'observations de courte durée (<1 mois), ce qui semble confirmé par les roses de vent moyennes (Windfinder 2015) présentées sur la Figure 1-18b pour la période 2004-2015. Ces roses de vent indiquent que la direction sud-ouest est très favorable pour transporter les émissions industrielles sur le site de **Port-Est** (51°3,12' N; 2°21,24' E; 6,6 m), qui semble donc plus approprié pour ce travail, en vue de la campagne intensive. De plus, ce choix est renforcé par la proximité de mesures météorologiques à moins de 2 km de distance.

Le site de mesure pour notre étude est conforme aux quatre critères mentionnés ci-dessus. Il est influencé par différentes origines de masses d'air (marine au nord, urbaine à l'est, urbano-industrielle au sud et industrielle à l'ouest). La distance entre le site et les sources est représentative du niveau d'exposition car équivalente à celle des habitations. Il faudra aussi prendre en compte les phénomènes météorologiques qui impactent le site, comme les brises. Enfin, l'infrastructure adaptée aux instrumentations utilisées est disponible, puisque ce site correspond à une station de mesure du SO₂ par Atmo-Nord-Pas de Calais.

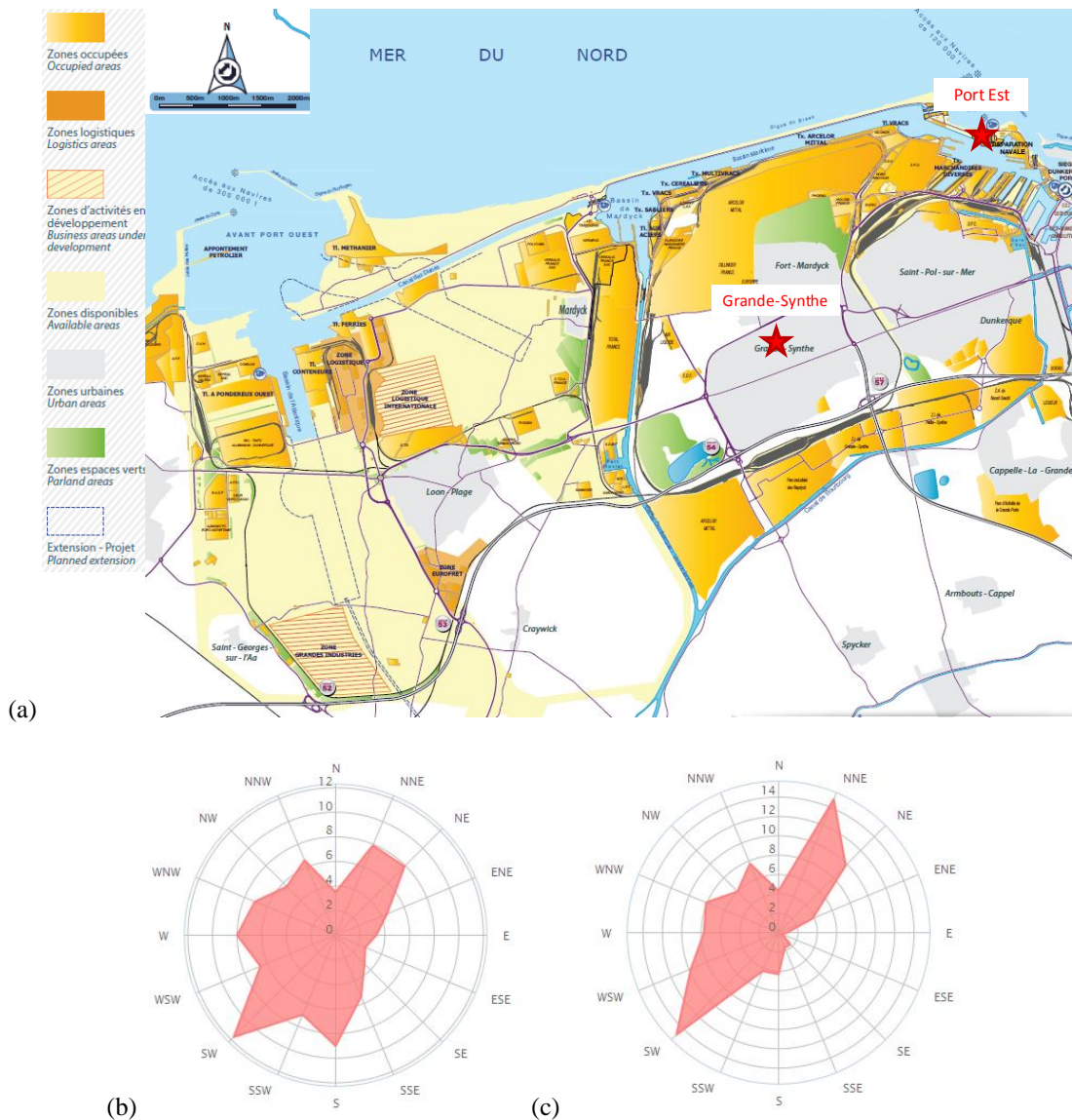


Figure 1-18 (a) Représentation des zones urbaines et industrielles de Dunkerque (Dunkerque-port 2015), (b) Moyenne annuelle des roses de vents sur Dunkerque (06/2004 - 08/2015), (c) Moyenne mensuelle sur juillet des roses de vents (2004 - 2015) (Windfinder 2015)

1.6 Conclusions

Dans ce premier chapitre, nous avons introduit la problématique incluant les COV, les particules et la dynamique atmosphérique. Les impacts sanitaires et environnementaux des polluants atmosphériques requièrent une compréhension profonde de leurs processus de formation et de leur évolution. En région Nord-Pas de Calais, le niveau des particules PM_{10} dépasse régulièrement les seuils réglementaires (par exemple, 53 jours de dépassement des seuils d'information et d'alerte pour l'année 2014 (AtmoNPdC 2015). La communauté urbaine de Dunkerque accueille des activités industrielles intensives qui contribuent significativement aux émissions de particules fines. L'objectif principal de cette étude est

d'identifier et d'estimer les sources à l'origine des concentrations observées en COV et PM₁ sur un site urbano-industriel en lien avec la dynamique atmosphérique. Pour répondre à cet objectif, deux campagnes de mesures (longue durée : plus d'un an et intensive : un mois) ont été effectuées à Port-Est, Dunkerque. Ce travail présente à notre connaissance la première campagne de ce type (mesure des particules PM₁ en temps réel sur plus d'un an) sur un site industriel. Les instruments déployés, la méthode d'analyse des données et les détails des deux campagnes sont décrits dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Matériels et méthodes

2 Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons d'une part les techniques d'analyse des COV et des aérosols submicroniques (PM_{10}) et d'autre part les outils utilisés pour le suivi de la dynamique atmosphérique. Nous décrivons ensuite la méthode statistique utilisée pour traiter la base de données aérosols et déterminer les sources des espèces organiques et leurs contributions. Finalement, nous présentons en détail les deux campagnes de mesures réalisées.

2.1 Analyse des COV

Comme indiqué dans le chapitre 1, la multiplicité des sources d'émissions en COV et la capacité de l'atmosphère à oxyder ces composés conduisent à une matrice atmosphérique complexe de par le nombre de composés organiques présents, pouvant atteindre plusieurs milliers (Goldstein and Galbally 2007), leur nature plus ou moins volatile (Tableau 2-1) et réactive, conduisant à une large gamme de durées de vie (voir section 1.1.1.4), et une dynamique importante sur les niveaux de concentrations rencontrés (du pptv, 10^{-9} , au ppmv, 10^{-6}). La caractérisation des COV atmosphériques les plus importants en termes d'abondance et de réactivité est donc extrêmement difficile à réaliser et la compréhension de leurs sources et de leur devenir est encore limitée par les techniques de mesures.

La mesure des COV est souvent basée sur des méthodes chromatographiques en phase gazeuse (GC), suite au prélèvement d'échantillons d'air sur des cartouches d'adsorbants (¹en mode on-line ou off-line) (Pankow et al. 1998, Dewulf et al. 2002) ou dans des canisters (Sin et al. 2001). Ces mesures sont très sensibles et donnent des informations détaillées sur la composition atmosphérique en COV. Cependant, la méthode GC est généralement trop lente, avec des pas de temps de l'ordre de 30 minutes à 1 heure pour le mode on-line et de plusieurs heures à quelques jours pour le mode off-line, pour suivre des changements rapides dans la composition des COV. De plus, la méthode d'analyse différée de prélèvements sur cartouches limite la quantité de données qui peut être collectée sur une durée donnée et génère des risques de contamination ou de pertes en composés plus élevés.

Récemment, le développement de techniques de spectrométrie de masse à ionisation chimique a permis d'améliorer le suivi des composés gazeux à l'état de traces avec une

¹ On-line : système de prélèvement et d'analyse automatique sur site ; Off-line : les échantillons sont prélevés sur un support puis analysés ultérieurement au laboratoire

résolution temporelle inférieure à la seconde (Huey 2007, Blake et al. 2009). Notamment, la spectrométrie de masse à ionisation chimique par transfert de proton (PTR-MS, *Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry*) est maintenant utilisée lors de campagnes de mesures intensives pour suivre l'évolution rapide d'hydrocarbures et de COV oxygénés (de Gouw and Warneke 2007, Blake et al. 2009).

Dans cette partie, nous présentons le principe de la technique PTR-MS et l'outil de mesure disponible à Mines Douai. Nous terminons cette partie en présentant les avantages et les inconvénients de cette technique. La méthode d'étalonnage retenue pour prendre en compte l'impact de l'humidité sur la mesure, la procédure mise en place pour un suivi continu des COV en air ambiant et les limites de détection de l'outil seront présentées dans le chapitre 3.

2.1.1 Principe de la technique PTR-MS (*Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry*)

La technique PTR-MS a été développée pour des mesures atmosphériques de COV par Werner Lindinger à l'Université d'Innsbruck (Lindinger et al. 1998). L'air ambiant est échantillonné en continu dans un réacteur basse pression (quelques mbar) où les gaz à l'état de traces présents dans l'échantillon sont ionisés par transfert de proton et détectés par spectrométrie de masse. Cette technique d'analyse permet d'atteindre des limites de détection de quelques dizaines de pptv pour des temps de mesure allant de la centaine de millisecondes à quelques minutes. Les instruments de type PTR-MS ont été utilisés pour des études en laboratoire et des campagnes de mesures intensives depuis la fin des années 90 (de Gouw et al. 2003c, de Gouw and Warneke 2007, Taipale et al. 2008).

La réaction de transfert de proton permet une ionisation chimique douce des espèces qui ont une affinité protonique supérieure à celle de l'eau ($691 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$) lorsque l'ion hydronium H_3O^+ est utilisé comme donneur de protons (Tableau 2-1). En effet, le transfert de proton s'effectuera spontanément si la variation d'énergie libre à la température de réaction est négative. Cette variation d'énergie libre peut être calculée à partir de la différence de basicité entre les deux réactifs sur la base de leur affinité protonique.

Les espèces R sont ionisées suivant la réaction (R2-1):



Le Tableau 2-1 montre que la plupart des constituants inorganiques présents dans l'atmosphère (O_2 , CO_2 , N_2 , Ar, etc.) possèdent des affinités protoniques inférieures à celle de l'eau. Ces constituants ne sont donc pas détectés par PTR-MS. Par contre, ce tableau montre

aussi qu'à l'exception des alcanes, la plupart des composés organiques volatils est ionisée et détectée par PTR-MS. En effet, les affinités protoniques des hydrocarbures et des COV oxygénés sont généralement supérieures à celle de l'eau.

Tableau 2-1 Affinités protoniques de quelques composés atmosphériques (Hunter and Lias 1998)

<i>Classification</i>	<i>Composé</i>	<i>Affinité protonique (kJ mol⁻¹)</i>	<i>Ratios masse/charge suivis</i>
Gaz inorganiques	O ₂	421	33
	N ₂	494	29
	CO ₂	541	45
	O ₃	626	49
	H₂O	691	19
	(H₂O)₂	808*	37
	NH ₃	854	18
Alcanes	méthane	544	17
	éthane	596	31
	propane	626	45
	i-butane	678	59
Alcènes	éthène	641	29
	propène	752	43
Alcyne	acétylène	641	27
	propyne	748	41
Aromatiques	benzène	750	79
	toluène	784	93
	phénol	817	95
	aniline	883	94
Autres organiques	chlorométhane	647	51
	formaldéhyde	713	31
	acétaldéhyde	769	45
	éthanol	776	47
	acétone	812	59
	acétonitrile	779	42

* Valeur déterminée par Goebbert et al. (Goebbert and Wentold 2004).

Pour les COV présentant une affinité protonique légèrement supérieure à l'eau, par exemple le formaldéhyde, la réaction (R2-1) est réversible et un équilibre s'établit entre R et RH⁺. Une variation de l'humidité ambiante conduira alors à un déplacement de cet équilibre, et par conséquent à une variation de la sensibilité du PTR-MS pour cette espèce. Bien qu'une approche consistant à sécher l'échantillon avant analyse ait été proposée dans la littérature (Jobson and McCoskey 2010), ce type de COV est difficilement quantifiable par PTR-MS.

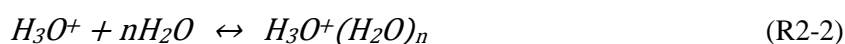
L'avantage d'une ionisation douce par transfert de proton par rapport à une ionisation par impact électronique concerne l'énergie qui est redistribuée sur l'ion formé. Lors du transfert de proton, cette énergie est généralement assez faible pour éviter une fragmentation de l'ion parent. Cependant, l'exothermicité de la réaction (R2-1) dépend de la différence d'affinité protonique entre R et H₂O. Si cette différence est élevée, la réaction peut redistribuer

suffisamment d'énergie sur RH^+ pour conduire à une fragmentation significative de cet ion. Par exemple, les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) (α -pinène, β -pinène, sabinène...) présentent des taux de fragmentation significatifs (30-40%, voir Tableau 2-2). Ces fragments peuvent aussi interférer avec la détection d'autres COV comme le montre le Tableau 2-2. Par exemple, le 3-méthyl-2-butèn-1-ol (MBO) se fragmente à la masse 69, qui est utilisée pour quantifier l'isoprène dans l'air ambiant (de Gouw and Warneke 2007).

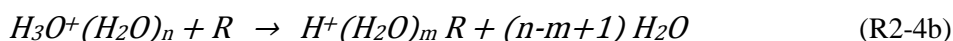
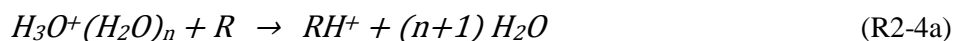
Tableau 2-2 Taux de fragmentation de quelques analytes protonés obtenus pour des ratios E/N ~120 Td

<i>Analytes</i>	<i>Fragmentation</i>	<i>Références</i>
Ethylbenzène	m/z 79 : 2% m/z 107 : 98%	(Warneke et al. 2003)
α -Pinène	m/z 81 : 31% m/z 93 : 7% m/z 137 : 62%	(Warneke et al. 2003)
β - Pinène	m/z 81 : ~40% m/z 137 : ~50%	(Tani et al. 2004)
β - Pinène	m/z 81 : 26% m/z 93 : 7% m/z 137 : 67%	(Warneke et al. 2003)
3-Méthyl-2-butèn-1-ol	m/z 69 : 70-80% m/z 87 : 20-30%	(Demarcke et al. 2009, Kim et al. 2010)

Les ions H_3O^+ (et RH^+) peuvent former des clusters ioniques avec les molécules d'eau présentes dans le réacteur du PTR-MS (Lau et al. 1982) comme indiqué par les réactions (R2-2) et (R2-3) :



L'abondance des clusters ioniques dépend principalement des conditions opératoires du PTR-MS (pression et température du réacteur d'échantillonnage, quantité d'eau injectée dans le réacteur par la source d'ion, champ électrique appliqué au sein du réacteur) et de l'humidité de l'échantillon. La formation de clusters ioniques est gênante car les spectres de masse deviennent plus complexes et les ions $H_3O^+(H_2O)_n$ peuvent aussi conduire à une chimie d'ionisation des COV par transfert de protons (R2-4a) ou de ligands (R2-4b) (Midey et al. 2000) :



Les réactions (R2-4) seront importantes pour les COV présentant des affinités protoniques supérieures à celle de $(\text{H}_2\text{O})_n$, par exemple 808 kJ mol^{-1} pour le dimère de l'eau (Goebbert and Wentold 2004).

Puisque les affinités protoniques des clusters d'eau $(\text{H}_2\text{O})_n$ sont supérieures à celle de H_2O , les réactions (R2-4) sont plus sélectives que la réaction (R2-1). En effet, les espèces présentant des affinités protoniques inférieures à celle du dimère de l'eau (benzène, toluène...) ne réagiront pas avec $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ et leur chimie d'ionisation ne dépendra que de la réaction (R2-1) (Warneke et al. 2001). Dans la plupart des cas, les ions formés par la réaction (R2-4b) présentent des liaisons plus faibles avec les molécules d'eau que les clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Ils se dissocient donc pour conduire à la formation de RH^+ et de clusters ioniques plus petits.

Dans le PTR-MS, la formation des clusters ioniques est réduite en augmentant l'énergie cinétique moyenne des ions par l'application d'un champ électrique sur le réacteur d'échantillonnage. Néanmoins, si la valeur de ce champ est trop élevée, les analytes protonés peuvent se fragmenter et conduire à l'apparition de pics supplémentaires sur les spectres de masse.

Un schéma du PTR-MS (Series II, KORE Technology, UK) utilisé dans cette thèse est présenté en Figure 2-1. Ce dispositif est composé de 4 éléments principaux : (a) **une source d'ions** pour générer le donneur de protons, (b) **un réacteur d'échantillonnage** où se produisent les réactions de transfert de protons et (c) **une unité de transfert des ions** couplée à (d) **un spectromètre de masse à temps de vol** pour la détection et la quantification des analytes. Chaque élément est décrit plus en détail ci-après.

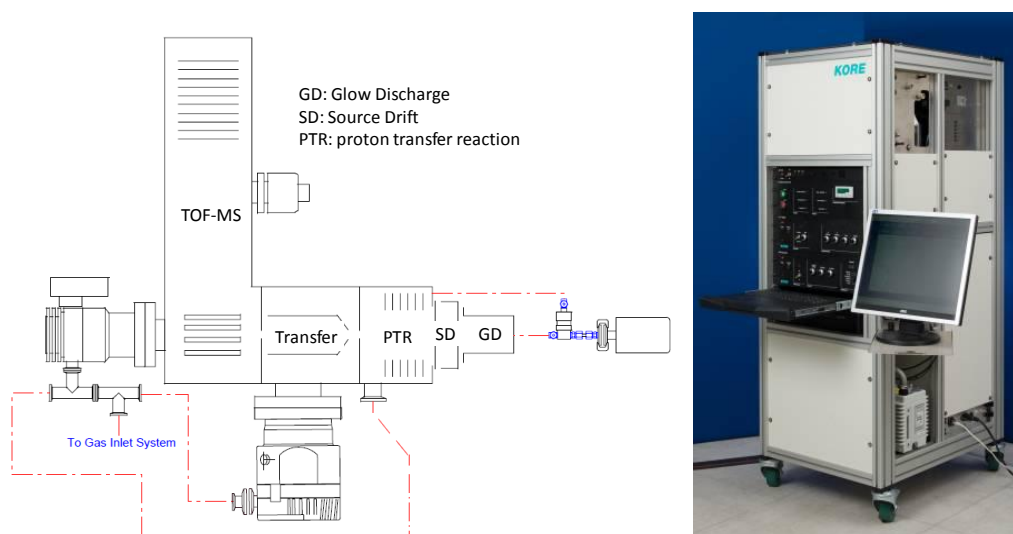


Figure 2-1 Schéma (gauche) et photographie (droite) du PTR-MS (KORE Technology, UK)

(a) Source d'ions

La source d'ions est présentée sur la Figure 2-2. Celle-ci se compose de deux parties : une décharge lumineuse à cathode creuse (GD : *Glow Discharge*) et une unité de conversion des ions produits dans la GD en H_3O^+ (SD : *Source Drift*)

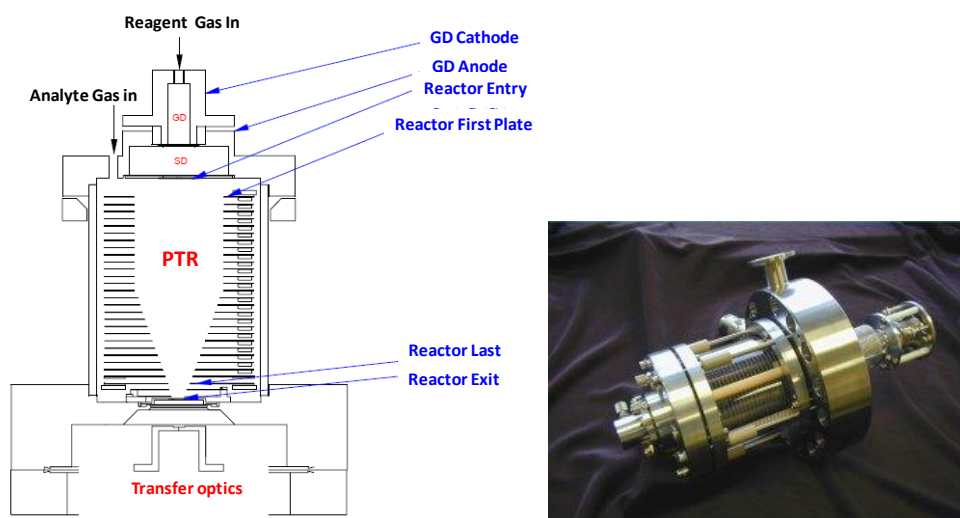
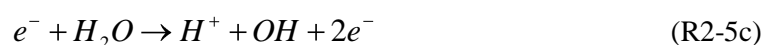
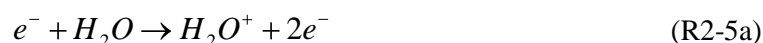


Figure 2-2 Schéma (gauche) et photographie (droite) de la source d'ions et du réacteur d'échantillonnage (KORE 2012)

- Décharge lumineuse à cathode creuse (GD : *Glow Discharge*)

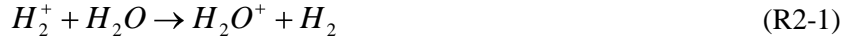
Un plasma est généré à l'intérieur de la décharge lumineuse à une pression de 1 à 3 mbar en appliquant une tension d'environ 830 volts entre l'anode et la cathode. La vapeur d'eau envoyée à l'intérieur du plasma conduit à la formation de plusieurs ions et de radicaux :



En fonctionnement normal, la pression de la GD est plus élevée que celle de la SD afin d'obtenir un écoulement gazeux. De plus, une différence de tension est appliquée entre les deux extrémités de la région SD afin d'extraire les ions de la GD et de les injecter dans le réacteur.

- Unité de conversion des ions (SD : *Source Drift*)

Le rôle de cette section est de nettoyer le faisceau d'ions émergeant de la GD. Les ions primaires indésirables (O^+ , H^+ , H_2^+ , OH^+ , N^+ , N_2^+) subissent des collisions avec H_2O et sont convertis en H_3O^+ :



Ce type de décharge luminescente permet de générer un faisceau d'ions H_3O^+ de pureté supérieure à 99,5% (Lindinger et al. 1998). Cependant, l'air échantillonné dans le réacteur peut diffuser à l'intérieur de la GD, ce qui conduit à la formation d'impuretés dont les plus abondantes sont O_2^+ et NO^+ . En pratique, les conditions opératoires du PTR-MS sont ajustées afin de réduire l'abondance relative de ces impuretés par rapport à H_3O^+ à une valeur inférieure à 2%. Il est intéressant de noter que la pureté est suffisante pour éviter l'emploi d'un filtre de masse entre la source d'ions et le réacteur, ce qui permet d'injecter une grande quantité d'ions H_3O^+ dans le réacteur et d'obtenir des performances analytiques élevées.

(b) Réacteur d'échantillonnage (PTR : *Proton Transfer Reactor*)

L'échantillonnage s'effectue dans un réacteur à écoulement continu où se produisent les réactions de transfert de protons (R2-1, R2-4a) et de ligands (R2-4b). Ce réacteur, présenté sur la Figure 2-2, se situe immédiatement après la région SD. L'air ambiant y est directement introduit à une pression d'environ 1-3 mbar. Pour l'instrument utilisé dans ce travail, la pression de travail est ajustée à 1,3 mbar. Une série de plaques électrostatiques impose un gradient de tension sur la longueur du réacteur afin d'accélérer les ions à analyser, les transférant vers l'orifice de sortie. Les ions sont accélérés à une vitesse v_d :

$$v_d = \mu \times E \quad (Eq. 2-1)$$

où μ est la mobilité de l'ion considéré et E la tension appliquée par unité de longueur ($E = U/L$, U étant la tension appliquée et L la longueur du réacteur). La tension U généralement appliquée sur notre dispositif est de 400 V pour une longueur de réacteur L de 9,2 cm.

La mobilité de différents ions a été déterminée dans plusieurs gaz tampons, y compris pour H_3O^+ dans l'azote et dans l'air (Dotan et al. 1976, Viehland and Mason 1995). En général la mobilité réduite μ_0 est reportée dans la littérature :

$$\mu_0 = \left(\frac{p}{p_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right) \times \mu = \left(\frac{N}{N_0} \right) \times \mu \quad (\text{Eq. 2-2})$$

Dans cette équation, p est la pression, T la température et N la concentration totale en gaz dans le réacteur. Le paramètre N_0 représente la concentration totale à la pression standard p_0 (1 atm) et la température standard T_0 (273,15 K). En substituant l'équation (2-2) dans l'équation (2-1) on obtient :

$$v_d = \mu_0 N_0 \times \left(\frac{E}{N} \right) \quad (\text{Eq. 2-3})$$

Cette équation montre que v_d , et par conséquent l'énergie cinétique des ions, est caractérisée par le paramètre E/N , exprimé en Townsend ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$).

Comme indiqué au-dessus, la tension électrique appliquée sur le réacteur sert à accélérer les ions, mais les collisions avec le gaz vecteur tendent à les ralentir. L'augmentation du ratio E/N conduit donc à des collisions plus énergétiques, ce qui permet de réduire la proportion des clusters ioniques qui se dissocient lors des collisions. Cependant, une valeur élevée de E/N favorise aussi la fragmentation des ions parents RH^+ . Comme indiqué précédemment, les fragments formés peuvent compliquer l'analyse des spectres de masse et conduire à des artefacts de mesure si la masse exacte d'un fragment est identique à celle d'un analyte protoné (Tableau 2-2).

La valeur de E/N doit donc être ajustée afin de réduire l'abondance des clusters ioniques tout en évitant la fragmentation des ions RH^+ . Les valeurs généralement rencontrées dans la littérature (Warneke et al. 2001, de Gouw and Warneke 2007) sont dans la gamme 100-140 Td. Dans ces conditions, l'abondance des clusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ est inférieure à 30% du signal de l'ion H_3O^+ . En pratique, la valeur de E/N est ajustée à 136 Td sur notre dispositif pour des mesures ambiantes de COV.

Le temps de résidence (Δt) des ions dans la chambre d'ionisation sera alors donné par la relation suivante :

$$\Delta t = \frac{L}{v_d} = \frac{L}{\mu_0 N_0} \times \left(\frac{E}{N} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 2-4})$$

Il est important de noter que le temps de résidence d'un ion à l'intérieur du réacteur d'échantillonnage dépend de la nature de l'ion considéré, la mobilité réduite μ_0 étant variable d'un ion à l'autre. Cependant, Warneke et al. (Warneke et al. 2001) ont mesuré la vitesse de différents ions dans la chambre d'ionisation du PTR-MS et ont constaté des valeurs de v_d

similaires pour H_3O^+ et les clusters ioniques $\text{H}_3\text{O}^+ (\text{H}_2\text{O})_n$. Cette observation reflète simplement le fait que les réactions d'association et de dissociation (R2-2) sont en équilibre et que les ligands liés à un ion individuel changent plusieurs fois au cours de son temps de résidence dans la chambre d'ionisation.

(c) Unité de transfert des ions

La section contenant les optiques de transfert est conçue pour atteindre deux objectifs :

- la création d'une zone dont la pression est inférieure à celle du réacteur avant le vide poussé du spectromètre de masse,
- la transmission sélective des ions par rapport aux molécules neutres.

L'unité de transfert des ions sert d'interface entre le réacteur d'échantillonnage et le spectromètre de masse comme le montre la Figure 2-3. Il est important de minimiser la perte des ions dans cette région pour optimiser la sensibilité du PTR-MS.

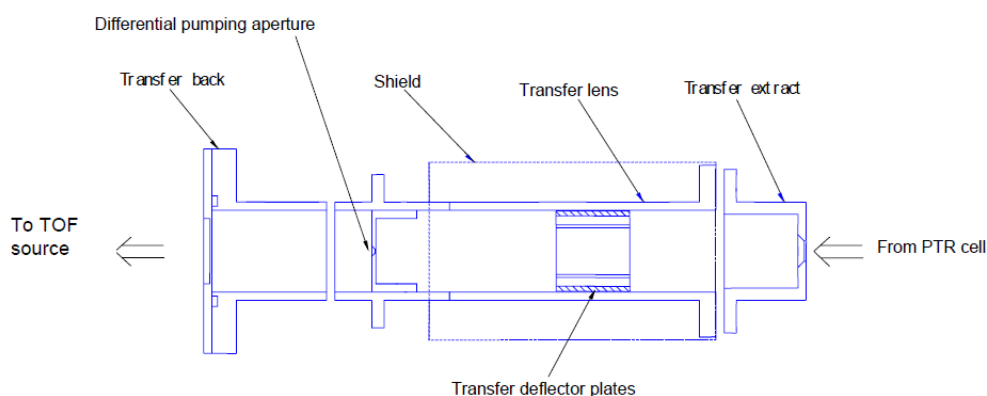


Figure 2-3 Schéma de l'optique de transfert (KORE 2012)

Plusieurs orifices de petites tailles sont utilisés afin de réduire la pression lors du transfert des ions. Ces éléments permettent d'atteindre des pressions de l'ordre de 10^{-4} mbar dans l'unité de transfert et de 10^{-7} mbar dans le spectromètre de masse.

(d) Spectromètre de masse à temps de vol (ToF-MS)

Le principe du spectromètre de masse à temps de vol est basé sur l'injection d'un pulse d'ions dans une chambre de vol et la séparation des ions sur la base du temps nécessaire à chaque ion pour atteindre un détecteur. Étant donné que les ions les plus lourds se déplacent plus lentement, les rapports masse-sur-charge des ions sont déterminés à partir des temps de vol mesurés et le spectre du temps de vol peut être converti en un spectre de masse.

En pratique, les ions entrent dans un générateur d'impulsions en sortie de l'optique de transfert (Figure 2-4) et sont injectés dans l'analyseur ToF-MS. Les ions sont accélérés dans une région exempte de champ électrostatique, puis sont déviés par un réflecteur et recentrés vers le détecteur à galette de microcanaux (MCP ou *Micro Channel Plate*). Chaque pulse d'ions génère un spectre de masse complet. Les spectres obtenus sont ensuite accumulés sur un intervalle de temps choisi afin d'améliorer le rapport signal-sur-bruit.

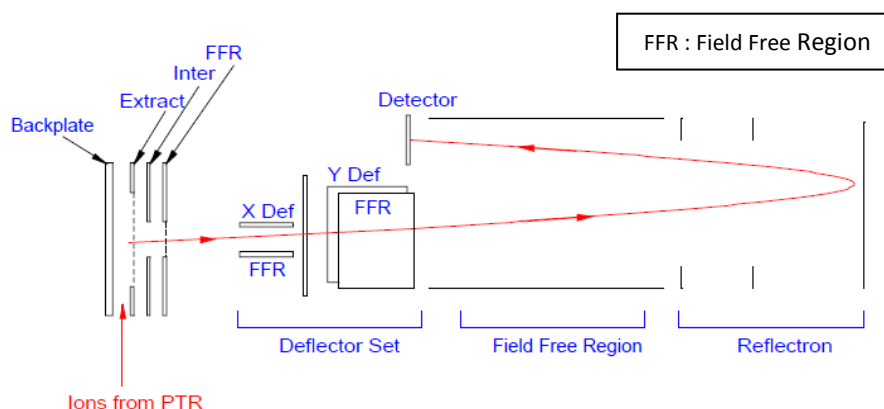


Figure 2-4 Schéma du système de détection (KORE 2012)

2.1.2 Quantification des concentrations par PTR-MS

La concentration en ions RH^+ obtenus par transfert de proton (R2-1) dépend de la concentration initiale en H_3O^+ , $[H_3O^+]_0$, du temps réactionnel dans le réacteur d'échantillonnage, Δt , et de la concentration initiale de l'analyte, $[R]$ (de Gouw et al. 2003c):

$$[RH^+]_{\Delta t} = [H_3O^+]_0 \cdot (1 - \exp(-k \cdot [R] \cdot \Delta t)) \cong [H_3O^+]_0 \cdot k \cdot [R] \cdot \Delta t \quad (\text{Eq. 2-5})$$

Le membre de droite de l'équation 2-5 est obtenu en considérant que $k[R]\Delta t \ll 1$. k est la constante de vitesse de la réaction de transfert de proton ($k = (1-5) \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$) (Zhao and Zhang 2004). Ces réactions sont très rapides, avec des constantes de vitesse de l'ordre de grandeur des vitesses de collision.

Cette équation montre qu'il existe une relation de proportionnalité entre la concentration en ions RH^+ et la concentration initiale de l'analyte R et que cette relation peut être exploitée afin de déterminer la concentration initiale du composé R à partir des signaux des ions H_3O^+ et RH^+ . Cependant, il est important de noter que plusieurs hypothèses ont été formulées afin d'obtenir l'équation ci-dessus :

- La consommation des ions H_3O^+ est uniquement due à la réaction de transfert de proton, c'est-à-dire que les pertes aux parois du réacteur sont considérées comme négligeables ;

- La fraction des ions H_3O^+ ayant réagi avec les analytes est faible et la concentration en ions H_3O^+ est constante au cours des réactions de transfert de protons.

Un réarrangement des équations (2-4) et (2-5) permet de poser :

$$\mathbf{R}^- = \frac{[RH^+]}{[H_3O^+]_0} \times \frac{1}{k \cdot \Delta t} = \frac{[RH^+]}{[H_3O^+]_0} \times \frac{\mu_0 \cdot N_0}{k \cdot L} \left(\frac{E}{N} \right) \quad (\text{Eq. 2-6})$$

Le rapport des concentrations $[RH^+]/[H_3O^+]_0$ peut être calculé à partir du rapport des signaux $i(RH^+)/i(H_3O^+)$ corrigé de la transmission des ions H_3O^+ et RH^+ , $T(H_3O^+)$ et $T(RH^+)$ comme le montre l'équation (2-7) :

$$\frac{[RH^+]}{[H_3O^+]_0} = \frac{i(RH^+)}{i(H_3O^+)} \times \frac{T(H_3O^+)}{T(RH^+)} \quad (\text{Eq. 2-7})$$

$T(H_3O^+)$ et $T(RH^+)$ dépendent de (i) l'efficacité d'extraction des ions du réacteur vers l'analyseur ToF-MS, (ii) l'efficacité de transmission du ToF-MS, et de (iii) l'efficacité de détection du MCP à chaque masse. La transmission relative $\frac{T(RH^+)}{T(H_3O^+)}$ peut être déterminée

expérimentalement pour chaque ion RH^+ , par exemple par injection d'une concentration en excès d'un composé R dans le réacteur d'échantillonnage et en mesurant la diminution du signal de H_3O^+ simultanément avec l'augmentation du signal de RH^+ . La transmission relative dépend principalement de la masse de l'ion considéré.

En combinant les équations (2-6) et (2-7), le rapport de mélange du composé R, X_R exprimé en ppbv, est donné par :

$$\chi_R = \frac{\mathbf{R}^-}{N} \times 10^9 = \frac{i(RH^+)}{i(H_3O^+)} \times \frac{T(H_3O^+)}{T(RH^+)} \times \frac{\mu_0 \cdot N_0}{k \cdot L} \left(\frac{E}{N} \right) \times \frac{1}{N} \times 10^9 \quad (\text{Eq. 2-8})$$

Il est alors possible à partir de l'équation (2-8) d'exprimer la sensibilité du PTR-MS pour un analyte R donné, $S(RH^+)$, en fonction de la mobilité de RH^+ , de sa transmission relative, de la concentration totale en molécules dans le réacteur d'échantillonnage et du rapport E/N :

$$S(RH^+) = \left[\frac{1}{i(H_3O^+)} \frac{T(H_3O^+)}{T(RH^+)} \times \frac{\mu_0 \cdot N_0}{k \cdot L} \left(\frac{E}{N} \right) \times \frac{1}{N} \times 10^{-9} \right]^{-1} \quad (\text{Eq. 2-9})$$

$$\text{d'où} \quad \chi_R = \frac{i(RH^+)}{S(RH^+)} \quad (\text{Eq. 2-10})$$

La sensibilité du PTR-MS dépend donc de la quantité d'ions H_3O^+ générée dans la GD, de l'efficacité de collecte et de détection des ions, et des paramètres opératoires du réacteur d'échantillonnage (pression, température et tension appliquée).

En pratique, la sensibilité $S(RH^+)$ et les signaux mesurés $i(RH^+)$ sont normalisés par rapport à 10^6 coups/s (cps) d'ions H_3O^+ afin d'éliminer leur dépendance avec la concentration en H_3O^+ (de Gouw and Warneke 2007) et de s'affranchir d'une éventuelle dérive de la source d'ions lors du fonctionnement du PTR-MS :

$$S(RH^+)_{norm} = \left[\frac{T(H_3O^+)}{T(RH^+)} \times \frac{\mu_0 N_0}{k \cdot L} \left(\frac{E}{N^2} \right) \right]^{-1} \times 10^3 \quad (\text{Eq. 2-11})$$

$$i(RH^+)_{norm} = \frac{i(RH^+)}{i(H_3O^+)} \times 10^6 \quad (\text{Eq. 2-12})$$

$$\chi_R = \frac{i(RH^+)_{norm}}{S(RH^+)_{norm}} \quad (\text{Eq. 2-13})$$

La sensibilité normalisée $S(RH^+)_{norm}$ est exprimée en normo coups par seconde et par ppbv de l'analyte (ncps ppbv⁻¹). A partir de l'équation 2-11, il est clair que la sensibilité peut être améliorée en augmentant la pression (augmentation de N) et la longueur de la chambre d'ionisation (L), et en diminuant la tension appliquée au réacteur (E). Dans la pratique, la pression est limitée par la vitesse de pompage du système. En outre, un système fonctionnant à une plus haute pression requiert un champ électrique plus élevé afin de conserver une valeur de E/N constante. L'augmentation de la longueur du réacteur signifie que la tension à appliquer à celui-ci doit être multipliée par un facteur similaire afin de maintenir E/N constant, ce qui est aussi difficile à réaliser.

Lorsque l'équation (2-11) est utilisée pour calculer la sensibilité normalisée pour un composé donné, il est nécessaire de prendre en compte l'erreur associée à cette détermination. Celle-ci dépend de l'incertitude sur la constante de vitesse k et de l'incertitude sur la transmission relative $\frac{T(RH^+)}{T(H_3O^+)}$ qui peuvent respectivement atteindre 50% et 25%

(Steinbacher et al. 2004, Zhao and Zhang 2004). Il apparaît donc préférable d'étalonner le

PTR-MS avec un gaz certifié (χ_R connu précisément) afin de mesurer $S(RH^+)_{norm}$ avec une incertitude plus faible (Eq. 2-14). En pratique, des incertitudes de l'ordre de 5-10% peuvent être obtenues.

$$S(RH^+)_{norm} = \frac{i(RH^+)}{i(H_3O^+) \cdot \chi_R} \times 10^6 \quad (\text{Eq. 2-14})$$

2.1.3 Effet de l'humidité sur la réponse du PTR-MS

Comme indiqué précédemment, les réactions (R2-4) faisant intervenir les clusters d'eau peuvent conduire à la formation des ions RH^+ . Ces réactions d'ionisation peuvent donc avoir un impact significatif sur la sensibilité du PTR-MS.

La Figure 2-5 montre l'évolution de H_3O^+ et $H_3O^+(H_2O)$ en fonction de l'humidité relative dans le réacteur d'échantillonnage d'un PTR-MS utilisé à la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) (de Gouw and Warneke 2007). Cette figure indique clairement que l'abondance en ions H_3O^+ décroît avec l'humidité relative de l'air échantillonné alors que l'abondance du cluster d'eau détecté à la masse 37 ($H_3O^+(H_2O)$) augmente. Puisque l'abondance des clusters ioniques dépend de la concentration en vapeur d'eau dans le réacteur, la réponse du PTR-MS sera donc dépendante de l'humidité de l'air échantillonné pour les composés présentant une affinité protonique supérieure à celle du dimère de l'eau.

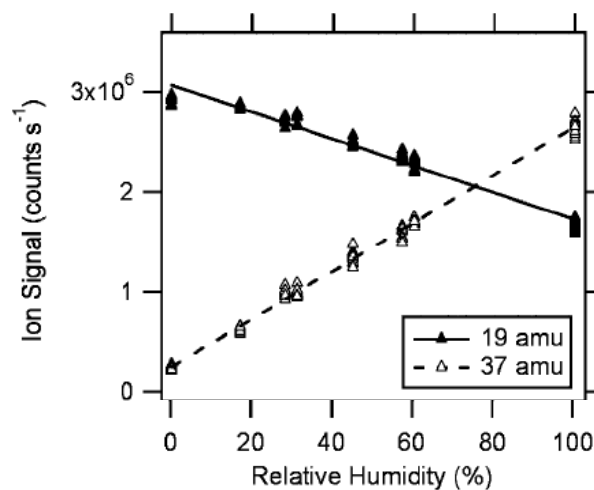


Figure 2-5 Effet de l'humidité de l'air échantillonné sur l'abondance des ions H_3O^+ (19 amu) et $H_3O^+(H_2O)$ (37 amu) à $E/N \sim 120$ Td et $T = 298$ K (de Gouw and Warneke 2007)

L'effet de l'humidité sur la mesure PTR-MS varie d'un composé à l'autre (de Gouw et al. 2003c). Par conséquent, la détermination précise d'une concentration nécessite une procédure d'étalonnage qui tienne compte de l'effet de l'humidité. La méthodologie proposée

par De Gouw et al. (de Gouw et al. 2003c) consiste à normaliser le signal de l'ion RH^+ par rapport à un signal de 10^6 coups par seconde (cps) des ions donneurs de protons. Ce dernier est composé de l'ion hydronium H_3O^+ et d'une fraction variable (X_R) du cluster $H_3O^+(H_2O)$:

$$i(RH^+)_{norm} = \frac{i(RH^+)}{i(H_3O^+) + X_R \times i(H_3O^+(H_2O))} \times 10^6 \quad (\text{Eq. 2-15})$$

Le facteur X_R est déterminé expérimentalement pour chaque composé lors de l'étalonnage du PTR-MS. Un mélange étalon est échantillonné à différents taux d'humidité et la valeur de X_R est ajustée afin d'éliminer la dépendance de $i(RH^+)_{norm}$ avec l'humidité (voir chapitre 3).

Tableau 2-3 Valeurs de X_R déterminées par de Gouw et al. (de Gouw et al. 2003c)

<i>Masse/charge (uma*)</i>	<i>Composé</i>	X_R
33	Méthanol	0,38
42	Acétonitrile	0,54
45	Acétaldéhyde	0,48
59	Acétone	0,58
61	Acide acétique	0,5
69	Isoprène	0,5
71	Méthacroléine Méthylvinylcétone	0,5
73	2-Butanone	0,5
77	Nitrate de peroxyacétyle	0,5
79	Benzène	-0,2
93	Toluène	0,1
107	Ethylbenzène Xylène Benzaldéhyde	0,1
121	Triméthylbenzènes Ethyltoluène Propylbenzène	0,1
137	Monoterpènes	0,5

* uma : unité de masse atomique

De nombreux COV présentent une valeur de X_R comprise entre 0 et 1 (Tableau 2-3), mais certains composés aromatiques comme le benzène et le toluène sont caractérisés par des

valeurs proches de zéro, voire même négatives. Une valeur X_R proche de zéro signifie que ces composés ne réagissent pas avec le cluster $H_3O^+(H_2O)$. Selon Warneke et al. (Warneke et al. 2001), une valeur légèrement négative peut être due à un artefact dans la mesure du signal en H_3O^+ . En effet, le signal des ions H_3O^+ peut être impacté par une fragmentation des ions $H_3O^+(H_2O)$ lors de leur transmission dans le spectromètre de masse, ce qui pourrait conduire à une surestimation du signal en H_3O^+ . Dans ce cas, une valeur négative de X_R permet de corriger l'abondance en ions H_3O^+ au dénominateur de l'équation (2-15).

La sensibilité $S(RH^+)_{norm}$ déterminée par étalonnage sera donc normalisée à partir de $i(H_3O^+) + X_R \times i(H_3O^+(H_2O))$:

$$S(RH^+) = \frac{i(RH^+)}{\chi_R} \times \frac{10^6}{i(H_3O^+) + X_R \times i(H_3O^+(H_2O))} \quad (\text{Eq. 2-16})$$

2.1.4 Performance de l'instrument

La précision du PTR-MS est limitée par la statistique de comptage des ions. Celle-ci est régie par une distribution de Poisson dont l'une des propriétés mathématiques est que l'erreur (1σ) associée à la mesure peut être calculée à partir de la racine carrée de la mesure. En pratique, lors de l'utilisation du PTR-MS pour des mesures de COV, il est nécessaire d'alterner les mesures ambiantes avec des mesures de zéro afin de pouvoir quantifier et soustraire le bruit analytique détecté aux différentes masses suivies. Les mesures de zéro sont réalisées périodiquement et de manière automatique en échantillonnant de l'air zéro généré à la même humidité relative que l'air ambiant (voir chapitre 3). Dans ce contexte, nous posons que $i(RH^+)_{ambiant}$ et $i(RH^+)_{zéro}$ représentent les signaux mesurés lors de l'échantillonnage respectif d'air ambiant et d'air zéro. Le signal net produit par l'ionisation de l'analyte R, $i(RH^+)$, est alors obtenu en soustrayant $i(RH^+)_{zéro}$ à $i(RH^+)_{ambiant}$. Le calcul de la précision présenté dans l'équation (Eq. 2-17) prend en compte une propagation quadratique des erreurs associées à la mesure de chaque signal et est basé sur l'hypothèse que les deux signaux ont été mesurés sur une même durée.

$$precision(1\sigma) = \sqrt{i(RH^+)_{ambiant} + i(RH^+)_{zéro}} \quad (\text{Eq. 2-17})$$

Le signal mesuré lorsque le PTR-MS échantillonne de l'air zéro, $i(RH^+)_{zéro}$, est aussi utilisé pour estimer la limite de détection (LD) de l'analyte en considérant un rapport signal/bruit de 3 (Taipale et al. 2008, Graus et al. 2010) :

$$LD = \frac{3\sqrt{i(RH^+)_{zéro}}}{S(RH^+)} \quad (\text{Eq. 2-18})$$

Il est important de noter que la LD est liée à la durée d'acquisition des signaux $i(RH^+)_{ambiant}$ et $i(RH^+)_{zéro}$ et qu'un temps d'acquisition plus long permet d'obtenir des valeurs de LD plus faibles. Il y a donc un compromis à trouver entre limite de détection et résolution temporelle pour chaque application.

La capacité de séparer les pics d'ions de masses différentes est caractérisée par le pouvoir de résolution R_{FWHM} du spectromètre de masse. Pour un pic centré à la masse (m/z) :

$$R_{FWHM} = \left(\frac{m}{z}\right)_{empirique} / \Delta\left(\frac{m}{z}\right)_{FWHM} \quad (\text{Eq. 2-19})$$

où $\Delta(m/z)_{FWHM}$ est la largeur du pic à mi-hauteur (FWHM: *Full Width at Half Maximum*).

Pour un spectromètre de masse quadripolaire, la résolution est d'une unité de masse atomique (uma), ce qui ne permet pas une mesure sélective des composés de masses exactes différentes mais de masses unitaires similaires. Par exemple, l'acétone (59,050 uma) et le glyoxal (59,013 uma) ne peuvent pas être mesurés sélectivement avec un spectromètre quadripolaire. Seule la somme peut être obtenue. Par contre, une mesure sélective est possible avec un spectromètre de masse à temps de vol lorsque R_{FWHM} est supérieur à 3000-4000 (Graus et al. 2010). Le PTR-ToFMS utilisé dans ce travail présente un pouvoir de résolution dans la gamme 3000-5000.

2.1.5 Avantages et inconvénients de la technique PTR-MS

L'échantillonnage direct et en continu de l'air ambiant, ne nécessitant pas une étape de préparation ou de préconcentration de l'échantillon comme en chromatographie, est un avantage majeur de la technique PTR-MS. Cela permet de réduire les pertes des composés dans le système analytique et de réaliser une analyse en temps réel avec une résolution temporelle élevée de la seconde à quelques minutes.

Le transfert de proton à partir de H_3O^+ est une méthode d'ionisation douce, ce qui conduit à un taux de fragmentation faible des ions parents par rapport à l'ionisation à impact électronique. Cela permet de réduire la complexité des spectres de masse, d'améliorer la sélectivité de la mesure et de simplifier l'identification et la quantification des composés. De

plus, l'efficacité des réactions de transfert de proton conduit à des limites de détection très basses.

Un inconvénient du PTR-MS est qu'il ne permet pas une identification certaine des composés détectés à une masse donnée. Certains isomères ne peuvent pas être distingués. Par exemple, la méthacroléine ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CHO})\text{CH}_3$) et la méthylvinylcétone ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$) sont détectées à la même masse exacte (m/z 71,0497). Pour la même raison, le PTR-MS ne permettra pas une spéciation des composés aromatiques en C8 (m/z 107,0861), des composés aromatiques en C9 (m/z 121,1017) et des monoterpènes (m/z 137,1330).

De plus, le PTR-MS ne peut pas mesurer les hydrocarbures légers qui présentent des affinités protoniques inférieures à celle de H_2O . Par exemple, les alcanes légers ($< \text{C}_6$) n'acceptent pas de proton de l'ion H_3O^+ . De plus, la réponse du PTR-MS sera très sensible à l'humidité ambiante pour les espèces dont l'affinité protonique est proche de celle de l'eau, la réaction inverse de la réaction (R2-1) étant non négligeable. Comme indiqué plus haut, la mesure du formaldéhyde dépend fortement de l'humidité de l'air et des techniques de séchage de l'échantillon sont nécessaires (Jobson and McCoskey 2010). Pour les alcènes, même s'ils ont des affinités protoniques supérieures à celle de H_2O , les fragments d'alcools protonés interfèrent généralement et les alcènes sont par conséquent difficiles à quantifier par PTR-MS. Par exemple, le propène (C_3H_6) est détecté à la masse protonée m/z 43 (C_3H_7^+) ; ce fragment peut également être issu de l'isopropanol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) après protonation et perte d'une molécule d'eau.

2.2 Analyse des aérosols

Des instruments ont été développés depuis les 25 dernières années pour caractériser en temps réel la granulométrie, la concentration massique et la composition chimique des aérosols fins. Dans ce sous-chapitre, nous présentons deux instruments souvent utilisés pour analyser les particules submicroniques (ou PM_{10} , c'est-à-dire avec des diamètres aérodynamiques inférieurs à $1 \mu\text{m}$), qui ont été déployés lors des campagnes de mesures : un HR-ToF-AMS (*High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*) et un ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*). Un aéthalomètre est aussi présenté qui permet la détermination du carbone suie (*Black Carbon* ou BC).

2.2.1 High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (HR-ToF-AMS)

2.2.1.1 Principe

Le HR-ToF-AMS (ci-après dénommé AMS et commercialisé par la société Aerodyne Research Inc.) permet de déterminer la distribution granulométrique et d'analyser la composition chimique des PM₁ non-réfractaires (DeCarlo et al. 2006b). La notion d'aérosols *réfractaires* et *non-réfractaires* est ici basée sur la différence de volatilité des espèces chimiques constituant l'aérosol dans un milieu à basse pression ($\sim 10^{-7}$ Torr). Les constituants non-réfractaires ont une température de volatilisation inférieure à 600°C : sulfate, nitrate, chlorure, ammonium, carbone organique (Docherty et al. 2015). Les espèces réfractaires incluant le carbone suie, les poussières minérales, et NaCl ne peuvent pas être volatilisées à cette température (Jennings et al. 1994) et ne seront donc pas mesurées par cette technique. Un schéma du HR-ToF-AMS est présenté en Figure 2-6. Il est constitué de quatre parties principales : un système de lentilles aérodynamiques qui permet de focaliser le faisceau de particules, une chambre de vol pour déterminer la distribution granulométrique, un système de vaporisation/ionisation où les particules sont vaporisées et converties en ions positifs et un système de détection pour analyser la composition chimique des particules.

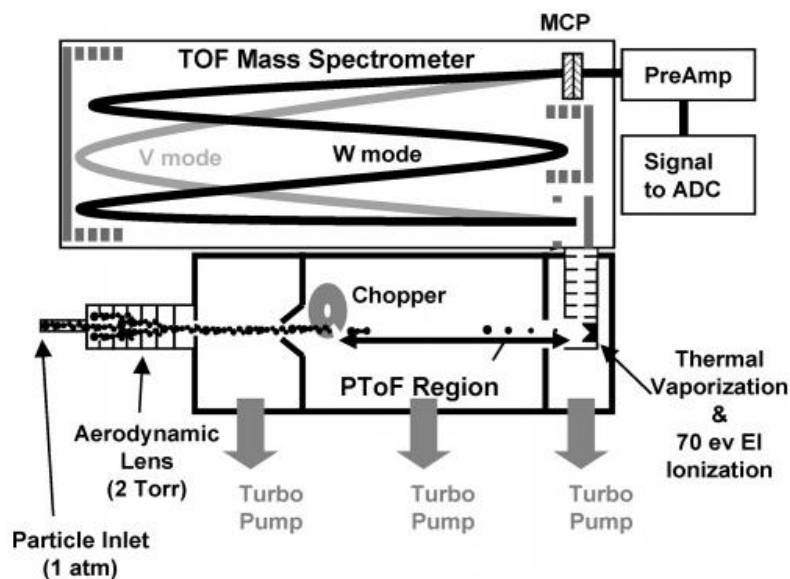


Figure 2-6 Schéma du HR-ToF-AMS avec ses deux modes d'analyse (V : basse résolution ; et W : haute résolution) des ions (DeCarlo et al. 2006b)

L'air ambiant est prélevé à travers un orifice critique de 100 μm dans un système de lentilles aérodynamiques où les particules sont focalisées dans un faisceau étroit (< 1 mm de diamètre). L'efficacité de transmission de cet instrument permet l'analyse quantitative des particules dont le diamètre aérodynamique est compris entre ~ 40 nm et 1 μm , avec une

efficacité de 100% pour un diamètre aérodynamique dans le vide d_{va} dans la gamme 60-400 nm. Des particules non-sphériques peuvent également avoir une plus faible efficacité de transmission (Liu et al. 1995, Zhang et al. 2004, Liu et al. 2007). A la sortie de la lentille, les particules sont accélérées par expansion dans le vide (10^{-5} Torr). La taille des particules est déterminée par la mesure du temps de vol pour une distance fixe. Le temps zéro est défini quand les particules passent entre une des deux fentes d'un disque mécanique rotatif (*chopper*) modulé à 142 Hz, et la fin du vol correspond à la détection des ions par le spectromètre de masse (Jayne et al. 2000). En pratique, le temps de vol des ions est largement négligeable par rapport au temps de parcours des particules jusqu'à la surface en tungstène en forme de cône inversé et chauffée à 600 °C où elles sont impactées. Leurs constituants non réfractaires sont vaporisés et ionisés par impact électronique à 70 eV. Les ions positifs formés sont guidés vers un spectromètre de masse à temps de vol. Le HR-ToF-AMS comprend deux modes de fonctionnement selon les trajectoires choisies pour les ions : le mode V et le mode W. En mode V, les ions suivent une trajectoire à partir de la région d'extraction jusqu'à un miroir électrostatique (ou réflectron) et reviennent vers un détecteur de type MCP (longueur du trajet $L = 1,3$ m). Le mode V est moins résolu en masse mais plus sensible. Les spectres de masse obtenus permettent la spéciation des constituants inorganiques (ions ammoniums, sulfates, nitrates, et chlorures non marins) et organiques (Allan et al. 2004). En mode W, les ions sortant du premier réflectron sont dirigés vers un second réflectron, qui les renvoie au premier avant d'arriver au détecteur MCP ($L = 2,9$ m). Le mode W est moins sensible mais offre une résolution en masse plus élevée, ce qui permet d'accéder à la formule brute des différents fragments et ainsi de les classer selon plusieurs familles chimiques d'état d'oxydation variable. Ce type de dispositif permet d'atteindre une résolution temporelle de l'ordre de quelques minutes et des limites de détection de quelques ng m^{-3} .

2.2.1.2 Acquisition des données

Les données AMS sont généralement enregistrées en mode « *mass spectrometer* » (MS) pour les modes V et W, et en mode « *particle time of flight* » (PToF) en mode V (Jimenez et al. 2003). Pour mieux comprendre le fonctionnement de ces deux modes, nous détaillons les trois positions possibles du disque rotatif (*chopper*) dont l'emplacement est indiqué dans la Figure 2-6. Une position « *open* » transmet le faisceau en continu, une position « *closed* » bloque complètement le faisceau et la position « *chopped* » module la transmission du faisceau de particules avec un rapport cyclique de l'ordre de 2%, qui dépend de la vitesse de rotation du disque (typiquement ~ 140 Hz).

Dans le mode granulométrie PToF (*particle time-of-flight*), utilisé uniquement en mode V en raison de sa plus faible sensibilité, les particules sortant de la lentille aérodynamique ont une vitesse dépendant de leur taille. Le mode « *chopped* » est alors utilisé pour mesurer le temps de vol des particules afin de déterminer la granulométrie. En mode MS, le chopper est en position « *open* » et le spectre de masse de l'échantillon (particules et gaz majeurs de l'air ambiant) est enregistré sur une gamme allant de 3 à 440 uma (mode V). Les signaux provenant de l'ionisation des gaz sont partiellement soustraits par les spectres obtenus avec le chopper en position « *closed* ». Les deux positions « *open* » et « *closed* » alternent toutes les 5 secondes. Le mode MS peut être utilisé pour les mesures en modes V et W. L'optimisation des tensions du spectromètre de masse est réalisée en début de campagne pour les deux modes, en s'aidant du logiciel Thuner v1.5.10.0 (TOFWERK AG, Thun, Suisse) afin d'optimiser la sensibilité pour le mode V et la résolution pour le mode W.

Durant la campagne intensive à Dunkerque, le pas de temps a été fixé à 5 min : 3 min pour l'acquisition en mode V et 2 min pour l'acquisition en mode W. Les détails des pas de temps des différents modes sont indiqués dans la Figure 2-7.

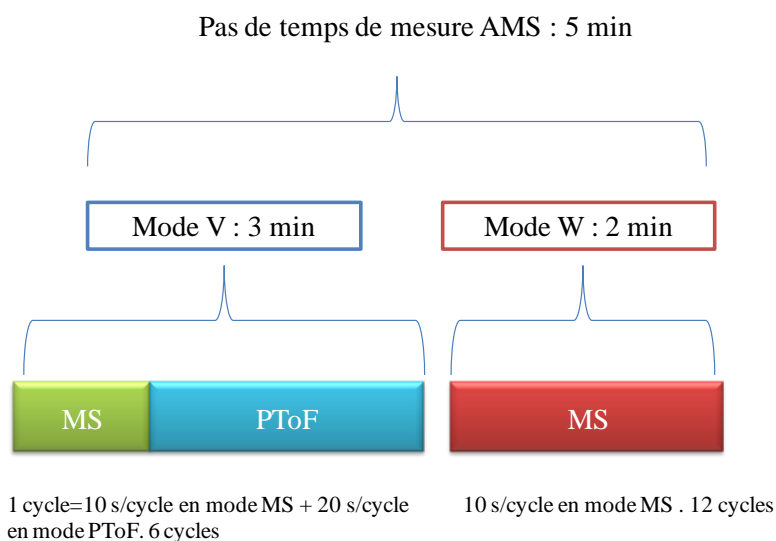


Figure 2-7 Mode d'acquisition de l'AMS lors de la campagne intensive à Dunkerque

2.2.1.3 Quantification des espèces chimiques

La quantification des espèces chimiques par spectrométrie de masse à aérosols (HR-ToF-AMS et ACSM) est présentée dans cette partie. Plusieurs paramètres sont nécessaires pour convertir les signaux bruts obtenus par le spectromètre de masse en concentrations massiques.

Le principe de base pour convertir les signaux d'ions (I : en coups par seconde ou Hz) détectés à un rapport masse sur charge (m/z) spécifique, en concentration massique (C , $\mu\text{g m}^{-3}$) a été présentée par (Jimenez et al. 2003) comme suit :

$$C = \frac{10^{12}}{IE} \frac{1}{Q} \frac{MW}{N_A} I \quad (\text{Eq. 2-20})$$

où MW est la masse moléculaire d'une espèce en g mol^{-1} , N_A le nombre d'Avogadro, Q le débit volumique d'échantillonnage dans l'instrument en $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, IE l'efficacité d'ionisation, et le facteur de 10^{12} est nécessaire pour la conversion des unités.

A partir de l'équation (2-20), la concentration massique totale d'une espèce s (C_s) qui se fragmente à plusieurs m/z , peut être exprimée comme suit :

$$C_s = \frac{10^{12} MW_s}{IE_s Q N_A} \sum_{all,i} I_{s,i} \quad (\text{Eq. 2-21})$$

Ici la somme représente tous les fragments d'ions (i) de l'espèce s dans le spectre de masse. Dans l'équation (2-21), les valeurs de MW_s et IE_s dépendent de l'espèce considérée. Ils ne sont donc généralement pas connus lors de la mesure d'aérosols complexes.

A partir d'études en laboratoire dans lesquelles des particules de composition chimique différente ont été générées de manière contrôlée, le rapport entre IE et MW pour une espèce donnée a pu être défini comme :

$$\frac{IE_s}{MW_s} = RIE_s \frac{IE_{NO_3}}{MW_{NO_3}} \quad (\text{Eq. 2-22})$$

Dans l'équation (2-22), le ratio IE_s/MW_s est calculé à partir d'une espèce de référence qu'est l'ion nitrate et en faisant intervenir l'efficacité d'ionisation relative de l'espèce s par rapport au nitrate (*Relative Ionization Efficiency* ou *RIE*) (Alfarra et al. 2004). En combinant les équations (2-21) et (2-22), on obtient :

$$C_s = \frac{10^{12} MW_{NO_3}}{RIE_s IE_{NO_3} Q N_A} \sum_{all,i} I_{s,i} \quad (\text{Eq. 2-23})$$

L'avantage de cette méthode est que les signaux de particules à tout m/z peuvent être directement interprétés comme une concentration massique équivalente basée sur le seul étalonnage du nitrate (Jimenez et al. 2003). Le nitrate est choisi comme l'espèce principale d'étalonnage des masses pour l'AMS, car (i) il est un constituant commun des aérosols qui produit l'essentiel de son signal (90%) à seulement deux m/z (30, NO^+ ; et 46, NO_2^+) ; (ii) qu'il est semi-volatil donc sa volatilisation dans l'AMS ou l'ACSM se fait avec presque 100% d'efficacité et en quelques microsecondes lors d'un contact avec le vaporiseur de l'AMS ; et (iii) qu'il ne laisse pas de résidu significatif dans le bruit de fond du spectromètre de masse (Jayne et al. 2000, Allan et al. 2003).

Une des difficultés liée à la forte fragmentation des espèces dans l'instrument est d'attribuer les fragments à une ou plusieurs espèces. Allan et al. (Allan et al. 2004) ont développé un tableau de fragmentation pour attribuer les signaux obtenus à chaque m/z à une ou plusieurs espèces chimiques, qui a ensuite été modifié par Canagaratna et al. (Canagaratna et al. 2007). Dans cette méthode, la contribution des différentes espèces à différents m/z est définie en utilisant les taux de fragmentation obtenus pour des espèces pures au laboratoire et en tenant compte des ratios isotopiques des atomes. Par exemple, NH_4^+ se fragmente en m/z 15 (NH^+), 16 (NH_2^+) et 17 (NH_3^+) selon les études en laboratoire. Mais il existe certaines interférences significatives à ces mêmes masses : CH_3^+ (m/z 15) issus des composés hydrocarbonés, O^+ (m/z 16) provenant principalement de l'ionisation et de la fragmentation de O_2 et H_2O , et OH^+ (m/z 17) de H_2O . Dans ce cas, le tableau de fragmentation permet de corriger ces interférences. Par exemple, O^+ (m/z 16) produit par l'ionisation de H_2O a été estimé comme une fraction constante (~4%) de H_2O (m/z 18). Après la soustraction de ce signal et de quelques interférences mineures provenant de fragments organiques et/ou soufrés, le signal de NH_2^+ à la m/z 16 est obtenu. Le Tableau 2-4 résume les fragments principaux observés par l'AMS pour les espèces chimiques qui sont généralement détectées dans l'aérosol ambiant. Pour les espèces inorganiques comme les nitrates et les sulfates, les fragments sont clairement bien identifiés. Pour les espèces organiques, il n'est pas possible d'identifier les espèces individuelles dans un aérosol ambiant, mais les valeurs des m/z permettent de distinguer les fragments organiques oxygénés ou hydrocarbonés, surtout à haute résolution. Le tableau de fragmentation doit être ajusté pour chaque campagne, principalement pour tenir compte de manière appropriée des interférences liées aux gaz majeurs de l'air ambiant, selon les recommandations du *Field Data analysis guide* édité par le groupe de José Jimenez à l'Université du Colorado à Boulder, USA :

http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/Field_Data_Analysis_Guide.

Tableau 2-4 Fragments d'ions utilisés pour identifier les espèces organiques et inorganiques de l'aérosol dans les spectres AMS (Canagaratna et al. 2007)

<i>Espèces</i>	<i>Molécules</i>	<i>Ions</i>	<i>*Fragments m/z</i>
Eau	H ₂ O	H ₂ O ⁺ , HO ⁺ , O ⁺	18 , 17, 16
Ammonium	NH ₃ (aq)	NH ₃ ⁺ , NH ₂ ⁺ , NH ⁺	17, 16 , 15
Nitrate	HNO ₃ (aq)	HNO ₃ ⁺ , NO ₂ ⁺ , NO ⁺	63, 46 , 30
Sulfate	H ₂ SO ₄ (aq)	H ₂ SO ₄ ⁺ , HSO ₃ ⁺ , SO ₃ ⁺ , SO ₂ ⁺ , SO ⁺	98, 81, 80, 64 , 48
Organiques (oxygénés)	C _n H _m O _y	H ₂ O ⁺ , CO ⁺ , CO ₂ ⁺ , H ₃ C ₂ O ⁺ , HCO ₂ ⁺ , C _n H _m ⁺	18, 28, 44 , 43 , 45...
Organiques (hydrocarbonés)	C _n H _m	C _n H _m ⁺	27, 29, 41 , 43 , 55 , 57 , 69, 71...

* Les fragments m/z les plus abondants sont en caractères gras

La Figure 2-8 présente l'exemple d'un spectre de masse obtenu à partir du tableau de fragmentation, où chaque rapport m/z est attribué à une ou plusieurs espèces.

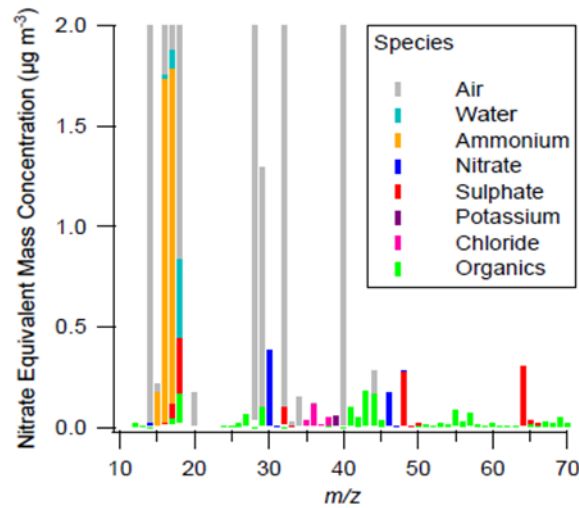


Figure 2-8 Exemple de contribution des espèces organiques et inorganiques aux signaux détectés sur un spectre de masse d'air ambiant (Allan et al. 2004)

Par comparaison des mesures d'AMS avec d'autres instruments co-localisés, il a été mis en évidence une efficacité de collecte (*Collection Efficiency*, CE) de l'AMS inférieure à 100%. L'efficacité de collecte (CE) est définie comme le rapport entre la masse (ou le nombre) des particules détectées par l'AMS à la masse (ou le nombre) des particules introduites à l'entrée de l'AMS (Matthew et al. 2008). Ainsi, l'équation (2-24) pour calculer la concentration massique de l'espèce *s* a été modifiée à partir de l'Eq. 2-23 pour inclure le paramètre CE (Alfarra et al. 2004) :

$$C_s = \frac{10^{12} MW_{NO_3}}{CE_s RIE_s IE_{NO_3} QN_A} \sum_{all,i} I_{s,i} \quad (\text{Eq. 2-24})$$

Il a été montré que les pertes dues à des particules non-sphériques sont mineures et n'influencent donc pas significativement la valeur de CE (Huffman et al. 2005, Salcedo et al. 2007). Les efficacités de collecte observées comme inférieures à 100% lors de campagnes de terrain sont probablement dues à un effet de rebond sur le vaporiseur de l'AMS (Quinn et al. 2006). Il a été montré que cet effet est lui-même dépendant de l'humidité de la particule (pour des humidités relatives > 80%), de son acidité, et de la fraction de nitrate d'ammonium qu'elle contient (Matthew et al. 2008). Certaines campagnes de mesures ont aussi utilisé une valeur constante de CE = 0,5 (Alfarra et al. 2004, Zhang et al. 2005b). Lorsque l'échantillon est séché en amont de son introduction dans l'instrument ou que l'humidité relative de l'air échantillonné est mesurée, un algorithme de calcul développé par Middlebrook et al. (2011) permet de calculer des valeurs de CE qui conduisent à une meilleure corrélation entre l'AMS et d'autres instruments (Middlebrook et al. 2011).

L'effet de l'humidité est significatif pour RH > 80%. La relation entre RH et CE a été établie comme :

$$CE = \max (CE_{dry} ; (5 \times CE_{dry} - 4) + (1 - CE_{dry}) / 20 \times RH) \quad (\text{Eq. 2-25})$$

où CE_{dry} est la valeur de CE pour $RH \leq 80\%$. En présence d'une membrane de séchage, les valeurs de RH sont systématiquement inférieures à 80%, et donc la valeur de CE est celle de CE_{dry} , qui est alors calculée en tenant d'abord compte de l'acidité des particules.

Celle-ci est estimée à partir du ratio $NH_4/NH_{4,predict}$. On rappelle que même si ces espèces particulières sont détectées sous forme d'ions, les charges ne sont pas systématiquement indiquées dans ce manuscrit pour alléger la lecture. La valeur de $NH_{4,predict}$ est calculée par l'Eq. 2-26 en considérant que l'ammonium neutralise les ions sulfates (SO_4), nitrates (NO_3) et chlorures (Cl) :

$$NH_{4,predict} = 18 \times \left(\frac{SO_4}{96} \times 2 + \frac{NO_3}{62} + \frac{Cl}{35,5} \right) \quad (\text{Eq. 2-26})$$

Si $NH_4/NH_{4,predict} < 0,75$, alors la concentration d'ammonium mesurée ne suffit pas à expliquer les concentrations en anions inorganiques ; les particules sont alors considérées comme non neutralisées et CE est calculé à partir de l'Eq. 2-27 :

$$CE = \max \left(0,45 ; 1,0 - 0,73 \times \left(\frac{NH_4}{NH_{4,predict}} \right) \right) \quad (\text{Eq. 2-27})$$

Si $NH_4/NH_{4,predict} > 0,75$, alors l'effet de l'acidité est considéré comme négligeable. Comme les ions nitrates sont les derniers à être neutralisés par l'ammonium (qui s'associe préférentiellement avec les sulfates), alors CE est calculé en tenant compte de l'effet lié à la

composition des particules, c'est-à-dire de la fraction de NH_4NO_3 (ANMF, *Ammonium Nitrate Mass Fraction*) dans les particules par les Eq. 2-28 et 2-29 :

$$ANMF = \frac{\frac{80}{62} \times NO_3}{(NH_4 + SO_4 + NO_3 + Cl + Org)} \quad (\text{Eq. 2-28})$$

$$CE = \max(0,45 ; 0,083 + 0,9167 \times ANMF) \quad (\text{Eq. 2-29})$$

Toutes ces corrections permettent a posteriori de corriger les variations temporelles des concentrations massiques d'une efficacité de collecte variable.

2.2.1.4 Calibration de l'instrument

Comme mentionné dans la section 2.2.1.3, des calibrations sont nécessaires au cours de la campagne pour convertir les signaux mesurés en concentrations massiques d'aérosol. Par ailleurs, l'optimisation des paramètres instrumentaux permet d'assurer une sensibilité élevée et une résolution suffisante pour obtenir des mesures exploitables et de bonne qualité. La procédure est largement inspirée des recommandations du wiki élaboré par le groupe de José Jimenez (Université du Colorado à Boulder, USA) qui rassemble les « bonnes pratiques » en matière de mise en œuvre des mesures AMS sur le terrain :

http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/Field_ToF-AMS_Operation.

Un certain nombre de calibrations et d'optimisations sont nécessaires lors des campagnes. La fréquence de toutes les calibrations et optimisations des signaux de l'AMS durant la campagne intensive de mesures à Dunkerque (juillet 2014) est présentée dans le tableau suivant et celles-ci sont décrites ci-après.

Tableau 2-5 Fréquence des calibrations et optimisations du HR-ToF-AMS en campagne intensive

Paramètre	Fréquence
Calibration m/z	Vérifiée tous les jours et ajustée si nécessaire dans les deux modes
Calibration du débit	Au début et à la fin de la campagne
Valeurs de Baseline et SI (Single Ion)	Vérifiée et enregistrée tous les jours
Enregistrement du blanc	30 min d'acquisition d'air ambiant filtré tous les 3 jours dans les deux modes
Calibration de l'efficacité d'ionisation	Une fois par semaine
Calibration de la taille des particules	Au début et à la fin de la campagne

Calibration m/z

L'objectif principal de cette étape est d'établir la relation entre le temps de vol des ions et leur ratio m/z. La calibration m/z est basée sur trois pics de ratios m/z exactement connus et toujours présents dans l'instrument : 28,0061 (N_2^+), 31,9898 (O_2^+) et 183,9509 (W^+), qui sont issus de l'air ambiant et du filament en tungstène. Après identification de la position de ces trois pics, le logiciel d'acquisition ajuste une droite reliant temps de vol et valeur de m/z. On peut noter que le logiciel de traitement des données permet a posteriori de retraiter l'ensemble des calibrations m/z avec ajustement d'une fonction puissance qui est plus adaptée.

Calibration du débit

Pour calculer la concentration des particules, il est nécessaire de connaître le volume d'air échantillonné. Le flux d'échantillonnage dans l'AMS est fixé par un orifice critique (diamètre ~100 μm) situé en amont de la lentille aérodynamique. L'AMS détermine le débit d'entrée en fonction de la pression dans le système de lentilles aérodynamiques. Cette relation entre la pression et le débit est basée sur l'équation de Poiseuille :

$$\Delta P = \frac{8\mu L Q}{\pi r^4} \quad (\text{Eq. 2-30})$$

où ΔP est la perte de pression, L la longueur du tuyau, μ la viscosité dynamique, Q le débit volumique et r le rayon.

La calibration du débit est effectuée avec le dispositif présenté en Figure 2-9a. Un débitmètre (Model 220, Drycal, Butler, NJ, USA) est placé à la suite d'un filtre HEPA (*High Efficiency Particulate Air*) et en amont de l'orifice critique pour mesurer le débit d'entrée d'air filtré dans l'instrument. Une vanne pointeau positionnée entre le débitmètre et l'AMS permet d'ajuster différents débits qui sont reportés pour une température et une pression donnée (typiquement 1 atm et 20°C) en fonction de la pression mesurée dans la lentille aérodynamique. La Figure 2-9b présente le résultat des calibrations du débit réalisées en début et fin de campagne de mesures intensives (juillet 2014) à Dunkerque. On observe que les deux calibrations donnent des résultats très similaires, avec une droite présentant un coefficient de détermination très proche de 1 ($R^2 = 0,997$). L'équation obtenue, rentrée comme paramètre dans le logiciel d'acquisition, permet de suivre les valeurs de débit dans l'instrument tout au long de la campagne et peut être corrigée a posteriori dans le logiciel de traitement des données.

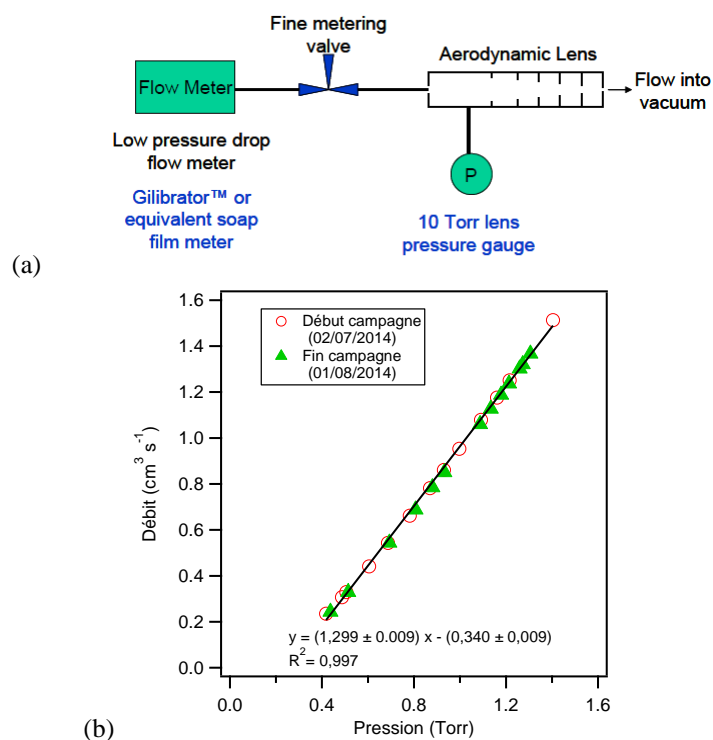


Figure 2-9 (a) schéma du dispositif de calibration du débit (Aerodyne 2011) et (b) courbe de calibration du débit (02/07 et 01/08/2014, campagne intensive à Dunkerque)

Valeur de Baseline/SI (Single Ion)

Le signal numérique généré par l'AMS provient de la collision d'ions avec la surface du détecteur MCP. D'abord, la valeur de la ligne de base (ou « *baseline* ») est la tension à partir de laquelle tous les signaux sont générés. Ensuite, un seuil (ou « *threshold* ») est choisi pour discriminer entre le bruit électronique et le signal des ions. Dans la Figure 2-10, un exemple est donné pour expliquer l'importance du choix du seuil. Idéalement, si le seuil est défini à 3, les bruits électroniques sont éliminés et l'intensité du pic est maintenue à 21. Si le seuil est défini trop bas (Thresh=1), les bruits électroniques sont considérés comme des pics d'ions. Au contraire si le seuil est fixé trop haut (Thresh=4), l'intensité du pic est sous-estimée.

La valeur de SI reste généralement relativement stable dans l'instrument. En pratique, on considère donc souvent une valeur moyenne de SI pour l'ensemble de la campagne.

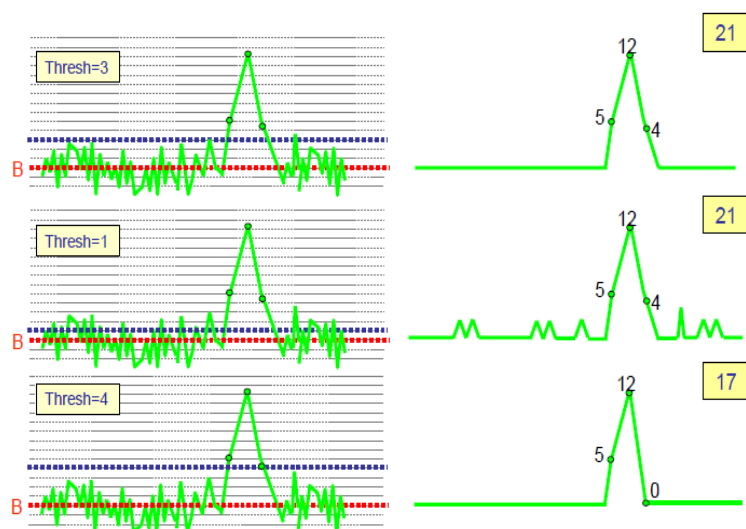


Figure 2-10 Effet du choix du seuil (*threshold*, noté « Thresh » dans les figures) pour un signal de l'AMS donné (Kimmel 2006)

Enregistrement du blanc

Un blanc de l'instrument est enregistré via le prélèvement d'air ambiant filtré par un filtre Balston (modèle DQ 9933). Les recommandations préconisent qu'il soit réalisé dans les deux modes soit 30 minutes tous les trois jours, soit 10 minutes chaque jour. L'enregistrement du blanc permet de vérifier l'absence de contamination interne de l'AMS.

Calibration de l'efficacité d'ionisation (*Ionization Efficiency*, IE)

Comme indiqué dans la Figure 2-11a, une solution aqueuse de NH_4NO_3 (Sigma-Aldrich, 99.0%) (0,01 M) est utilisée comme source d'aérosols. Les particules de NH_4NO_3 sont générées par un atomiseur (TSI 3076) puis séchées en traversant un desséchant de gel de silice (TSI 3062) pour éliminer l'eau. Un système de dilution incluant un filtre HEPA est utilisé pour faire varier la concentration des particules. Un classificateur électrostatique (TSI 3080) équipé d'une source radioactive de Kr-85 (TSI 3077A) et d'un DMA (*Differential Mobility Analyzer*) (TSI 3081) est utilisé pour sélectionner les particules avec un diamètre de mobilité électrique de 300 nm. La source radioactive est utilisée pour créer une distribution bipolaire et stable du nombre de charges des particules (Ji et al. 2004). La répartition des charges peut être calculée et permet de remonter à la taille des particules dans la procédure d'inversion de l'instrument. Les particules sont simultanément envoyées vers un CPC à eau (*Condensation Particle Counter*, TSI 3788) et l'AMS. Connaissant la taille (fixée par le classificateur) et la concentration en nombre des particules (mesurée par le CPC), la

concentration massique (en $\mu\text{g m}^{-3}$) des particules, $[\text{NO}_3]_{\text{CPC}}$, peut être déduite à partir de l'équation 2-31 (Jimenez et al. 2003) :

$$[\text{NO}_3]_{\text{CPC}} = N_{\text{CPC}} \times S \times V_{\text{part}} \times \rho \times \frac{MW_{\text{NO}_3}}{MW_{\text{NH}_4\text{NO}_3}} \quad (\text{Eq. 2-31})$$

où N_{CPC} est le nombre de particules détectées par cm^3 , S le facteur de forme (1 pour une particule sphérique, 0,8 pour NH_4NO_3), V_{part} le volume (en cm^3) de la particule sphérique, ρ la masse volumique des particules ($1,72 \text{ g cm}^{-3}$ pour NH_4NO_3) et MW_i la masse molaire de l'espèce i . La Figure 2-11b représente les concentrations massiques des particules mesurées par le CPC (via l'équation (Eq. 2-31)) et par l'AMS (via l'équation (Eq. 2-23)).

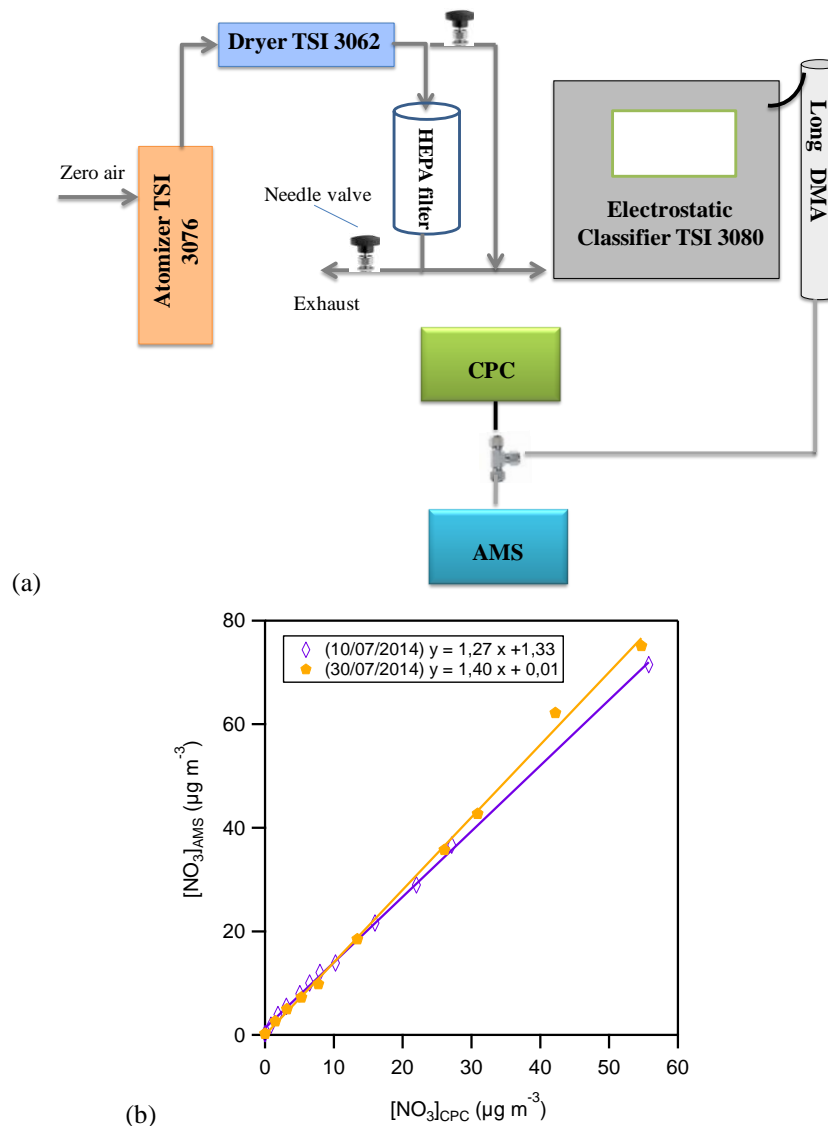


Figure 2-11 (a) Schéma du dispositif de calibration de l'efficacité d'ionisation (IE) de l'AMS ; (b) concentration massique de NO_3 mesurée par l'AMS en fonction de la concentration massique de NO_3 dérivée des mesures du CPC durant la campagne intensive à Dunkerque

La valeur réelle de IE_{NO_3} peut être directement déterminée à partir des étalonnages de NH_4NO_3 à partir de l'équation suivante.

$$IE_{NO_3} = \frac{[NO_3]_{AMS}}{[NO_3]_{CPC}} \times \frac{AB_{acq,i}}{AB_{meas,i}} \times IE_{défaut} \quad (\text{Eq. 2-32})$$

$IE_{défaut}$ est la valeur d'IE par défaut dans le logiciel d'acquisition (10^{-7} en mode V, et 5×10^{-8} en mode W). AB_{acq} et AB_{meas} correspondent aux intensités du signal « Air Beam » (m/z 28 ; N_2^+) dans le mode i pendant la calibration IE et l'échantillonnage d'air ambiant, respectivement, ce qui permet de normaliser la valeur de l'efficacité d'ionisation. Cette normalisation est nécessaire parce que plusieurs paramètres sont susceptibles de varier au cours d'une même campagne (vieillesse du détecteur et du filament, réglages des tensions) et modifient la sensibilité de l'instrument. Cette dégradation est corrigée selon l'hypothèse que la quantité de N_2 présent dans tous les échantillons est constante. Une période de référence AB est sélectionnée à proximité d'un étalonnage quand toutes les valeurs sont connues et le rapport du signal m/z 28 de la période de référence va s'appliquer à toutes les autres périodes avec un facteur de correction.

L'efficacité relative des autres espèces par rapport au nitrate peut être également calculée par l'équation 2-22, soit directement dans le cas de NH_4 à partir de la solution de NH_4NO_3 , soit indirectement pour RIE_{SO_4} et RIE_{Cl} en utilisant des solutions de $(NH_4)_2SO_4$ (Sigma-Aldrich, 99.0%) et NH_4Cl (Sigma-Aldrich, 99.5%) à 0,01 M chacune. A noter qu'à l'heure actuelle, il n'y a pas de protocole de calibration des composés organiques, auxquels est affectée, par comparaison avec des mesures effectuées en laboratoire sur des mélanges contrôlés, une efficacité relative d'ionisation $RIE_{Org} = 1,4$ (Jimenez et al. 2003).

Calibration de la taille des particules

Les vitesses des particules déterminées dans les mesures PToF peuvent être converties en diamètres aérodynamiques de particules dans le vide (d_{va} , voir ci-dessous) en utilisant une relation empirique entre la vitesse et la taille des particules (Jayne et al. 2000) :

$$v = \frac{l}{t} = v_{lens} + \frac{v_{gas} - v_{lens}}{1 + \left(\frac{D_{va}}{D^*}\right)^b} \quad (\text{Eq. 2-33})$$

avec l : longueur de vol ($l = 0,295$ m) ;

t : temps de vol (μs) ;

v_{lens} : vitesse du gaz dans la lentille ($m s^{-1}$) ;

- V_{gas} : vitesse du gaz à la sortie de la lentille (m s^{-1}) ;
- D_{va} : diamètre aérodynamique des particules de NH_4NO_3 (nm) ;
- D^* : paramètre empirique ayant la dimension d'un diamètre (nm) ;
- b : paramètre empirique (sans dimension, $b \sim 0,5$)

Des particules de NH_4NO_3 ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) de 70 nm à 450 nm de diamètre de mobilité électrique sont générées avec le même dispositif de génération que pour la calibration de l'IE. Le signal m/z 46 (NO_2^+) est suivi pour déterminer son temps de vol dans l'instrument. La Figure 2-12 représente la calibration obtenue au début et à la fin de la campagne intensive à Dunkerque.

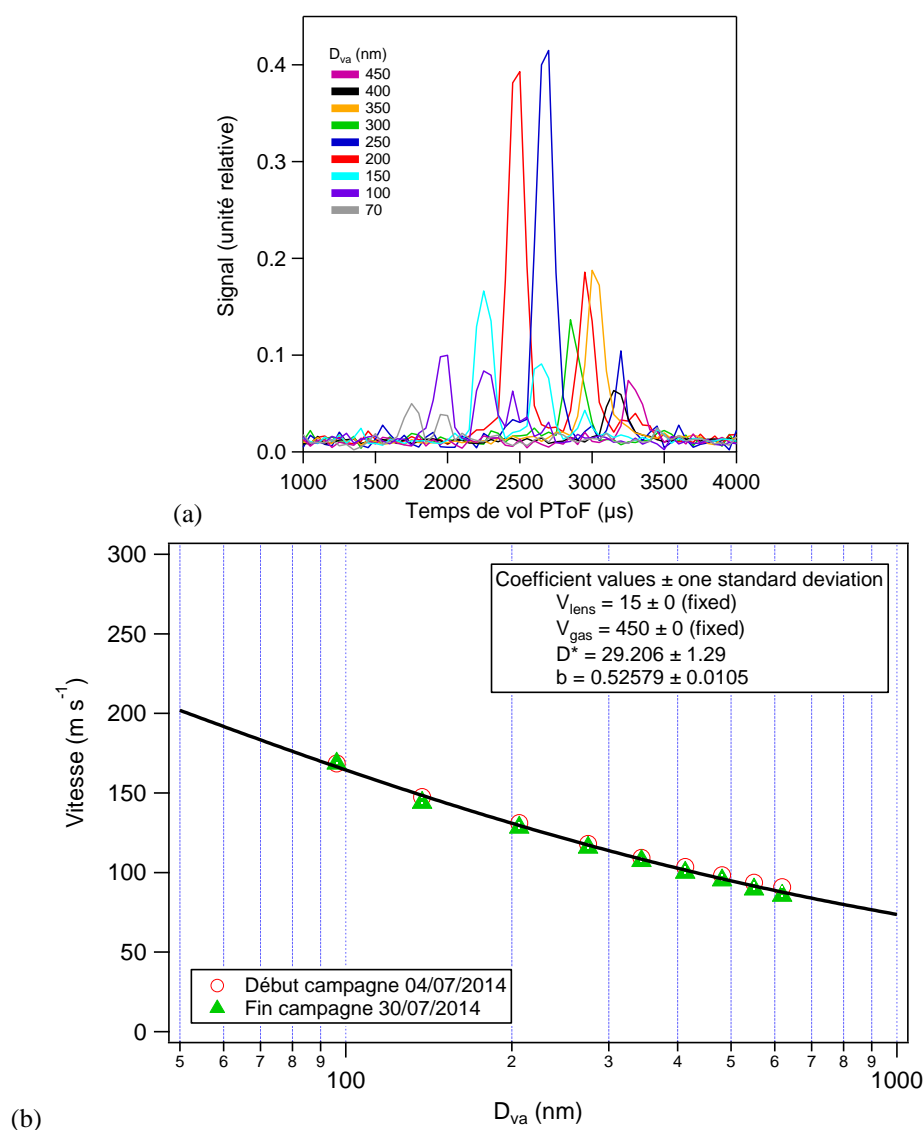


Figure 2-12. Calibration de la taille des particules dans le HR-ToF-AMS en début et fin de campagne intensive à Dunkerque : (a) Intensité du signal en fonction du temps de vol pour différentes tailles de particules de NH_4NO_3 (b) vitesse des particules en fonction du diamètre aérodynamique (D_{va})

La Figure 2-12a indique les temps de vol des différentes tailles de particules qui correspondent au premier pic du signal. La Figure 2-12b représente la détermination des coefficients de l'équation (2-33) qui seront utilisés pour calculer la taille des particules selon leur temps de vol.

2.2.1.5 Mise en œuvre de l'AMS sur le terrain

Le HR-ToF-AMS a été déployé pendant la campagne de mesures intensive à Dunkerque en juillet 2014. La Figure 2-13 présente le dispositif de prélèvement. Nous utilisons une tête de prélèvement $PM_{2,5}$ (URG-2000-30EH) avec un débit de $16,7 \text{ L min}^{-1}$ pour prélever l'air ambiant. La tête de prélèvement a été placée 1 m au-dessus du toit de la station (hauteur toit $\sim 2 \text{ m}$). Les particules sont séchées par passage dans une membrane Nafion (MD-110, Perma-Pure), qui permet de réduire l'humidité absolue d'un facteur 10 environ. Le contre-courant de séchage est fourni par l'air ambiant, dont le débit, au minimum du double de celui de l'échantillon, est régulé par un orifice critique. Les pertes en particules dues à la ligne de prélèvement sont estimées à l'aide du module *Particle Loss Calculator* (PLC) disponible sous IgorPro (von der Weiden et al. 2009). L'efficacité d'échantillonnage est supérieure à 99,5% pour des particules entre $0,5$ et $2,5 \mu\text{m}$ (Annexe2 FigureA2-1 et Tableau A2-1).

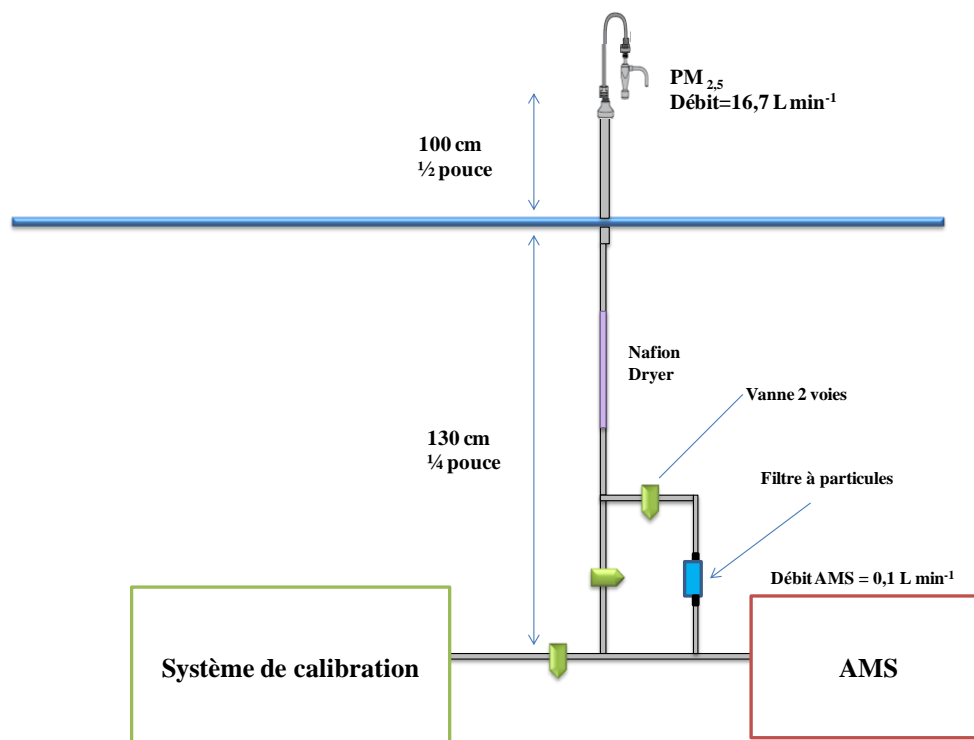


Figure 2-13 Schéma du dispositif de prélèvement de l'AMS

2.2.2 Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)

Bien que le HR-ToF-AMS soit un outil de choix pour caractériser la matière particulaire lors de campagnes de mesures intensives, celui-ci est relativement lourd à mettre en place sur le terrain et requiert une maintenance/calibration très régulière. Durant la campagne longue (juillet 2013 – septembre 2014), nous avons utilisé un ACSM, également commercialisé par Aerodyne Research Inc., qui permet une mesure plus autonome.

2.2.2.1 Principe

L'ACSM présenté sur la figure 2-14 est conçu à partir de la même technologie d'échantillonnage et de détection que le HR-ToF-AMS. Cependant, les interventions nécessaires pour l'optimisation et la calibration ont été minimisées afin qu'il soit possible de l'utiliser sur de longues périodes (Ng et al. 2011b). En contrepartie, l'ACSM ne permet pas une détermination en taille des particules et sa résolution en masse est seulement équivalente au mode basse résolution du HR-ToF-AMS. De plus, cet instrument plus compact et moins coûteux présente une sensibilité et une résolution temporelle plus faible. La résolution temporelle de ce type de dispositif est de 30 minutes pour des limites de détection de quelques centaines de ng m^{-3} . Les espèces chimiques quantifiables sont les mêmes que celles déterminées par HR-ToF-AMS basse résolution.

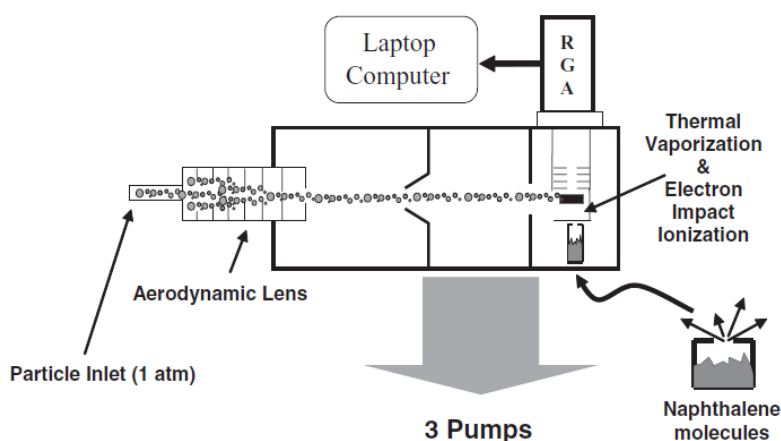


Figure 2-14 Schéma de l'ACSM (Ng et al. 2011b)

L'ACSM présente deux conceptions-clés différentes de l'AMS : (i) l'utilisation d'un analyseur de masse de type quadripôle (RGA, *Residual Gas Analyzer*, Pfeiffer Vacuum Prisma Plus) moins coûteux que le ToF-MS utilisé dans le HR-ToF-AMS, et (ii) l'absence du *chopper* et du système d'acquisition des données qui permet de mesurer le temps de vol des particules afin d'obtenir des informations granulométriques. La longueur de la chambre sous vide est plus courte et l'instrument n'utilise que 3 turbopompes au lieu des 5 utilisées dans les

systèmes AMS. Ces modifications mènent à un instrument plus compact et moins coûteux par rapport à l'AMS mais avec des performances inférieures.

La gamme de m/z pour l'analyseur de masse est 0-200 amu. Une source de naphthalène disposée sous la zone de vaporisation/ionisation diffuse en continu dans l'instrument via un orifice critique ($\sim 1 \mu\text{m}$) (Figure 2-14). Le pic parent de naphthalène à m/z 128 ainsi que ses fragments fournissent une référence interne pour la calibration du rapport masse-sur-charge (pic parent uniquement) et la détermination de l'efficacité de transmission des ions (RIT, *Relative Ion Transmission*) dans le quadripôle (pic parent et 4 fragments centrés sur m/z 101,5 ; 76 ; 62 et 51). Étant donné que le spectre de naphthalène est toujours présent, la valeur de RIT peut être corrigée à partir des fragments du naphthalène. La Figure 2-15 présente le RIT utilisé (bleu) pendant la campagne longue à Dunkerque. La correction est calculée à l'aide d'une courbe d'ajustement exponentielle. L'efficacité de la transmission du quadripôle RGA est considérée égale à 100% pour les $m/z \leq 50$ et décroît rapidement en fonction de m/z jusqu'à atteindre une valeur minimale fixée à 5% de transmission.

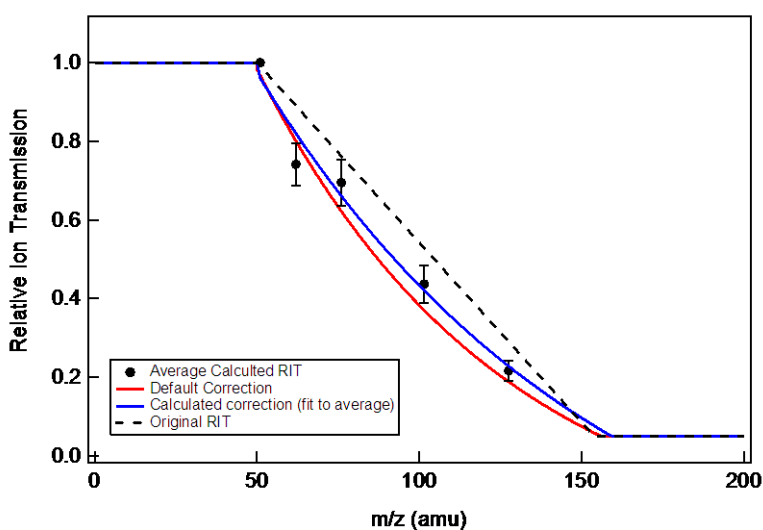


Figure 2-15 Efficacité de transmission relative des ions du quadripôle de l'ACSM en fonction du ratio m/z pour la campagne longue. La courbe d'ajustement bleue correspond à une décroissance exponentielle.

Un système automatisé (Figure 2-16) est utilisé pour obtenir des mesures de bruit de fond régulières. Le blanc d'instrument se fait par un système de vanne 3-voies qui bascule automatiquement entre le mode de filtration et le mode d'échantillonnage. Dans le mode de filtration, les particules de l'air ambiant sont retirées de l'air échantillonné. Dans le mode d'échantillonnage, les particules de l'air ambiant sont directement prélevées dans l'ACSM. Le signal dû aux particules de l'air ambiant est obtenu en faisant la différence entre la mesure en mode d'échantillonnage et celle en mode de filtration. Durant la campagne longue, la vitesse

de scan était de 200 ms uma^{-1} . Le nombre de scans en air filtré et en air ambiant était de 28 pour chaque mode (en alternance), conduisant à une résolution temporelle d'environ 30 min pour un point de mesure.

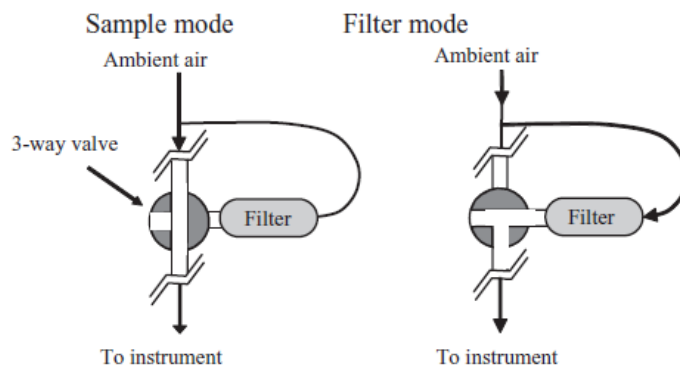


Figure 2-16 Système de vannes 3-voies utilisé pour la mesure automatique du bruit de fond dans l'ACSM (Ng et al. 2011b).

Les concentrations des espèces chimiques (organiques, sulfates, nitrates, ammoniums et chlorures) mesurées par l'ACSM sont déterminées à partir des spectres de masse mesurés suivant une méthodologie similaire à celle utilisée dans l'AMS (Allan et al. 2004).

La concentration massique d'une espèce s (C_s) est dérivée de la mesure du courant ionique $IC_{s,i}$ (ampères) par l'équation (2-34):

$$C_s = \frac{CE_s}{RIT} \times \frac{10^{12}}{RIE_s} \times \frac{Q_{cal} \times G_{cal}}{RF_{NO_3}} \times \frac{1}{Q \times G} \sum_{alli} IC_{s,i} \quad (\text{Eq. 2-34})$$

Cette équation est basée sur le même principe que l'équation (2-23) de l'AMS. Quelques paramètres nouveaux sont : l'efficacité de transmission relative des ions RIT (déjà évoquée au-dessus), le facteur de réponse du nitrate RF_{NO_3} (ions/molécule), Q (respectivement Q_{cal}) et G (respectivement G_{cal}) le débit volumique ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$) et le gain du multiplicateur ($\sim 20\,000$) pendant les mesures (respectivement la calibration de RF_{NO_3}).

2.2.2.2 Calibrations et optimisations de l'instrument

Les différentes calibrations de l'ACSM et la correction/l'optimisation des signaux sont nécessaires pour obtenir des concentrations massiques d'aérosol fiables. La calibration du débit se fait selon la même procédure que l'AMS, car ils utilisent le même système de prélèvement par lentilles aérodynamiques (cf. §2.2.1.4). Les autres calibrations et optimisations différentes de l'AMS sont détaillées ci-après.

Calibration masse sur charge (m/z)

L'ACSM balaie une gamme (m/z) entre 10 et 150 uma pour un scan complet. Il est important que les pics des signaux soient centrés sur leurs masses nominales. La calibration utilise deux pics : celui de N₂ (m/z 28) issu de l'air ambiant et celui du naphthalène (m/z 128), étalon interne (Figure 2-17). Les signaux m/z 28 et 128 sont ajustés pour être centrés sur leurs masses nominales pendant la calibration et les autres m/z sont recalculés à partir d'une relation linéaire dont les paramètres de pente et d'ordonnée à l'origine peuvent être modifiés si un écart $\Delta(m/z) > 0,05$ est constaté pour l'une des masses.

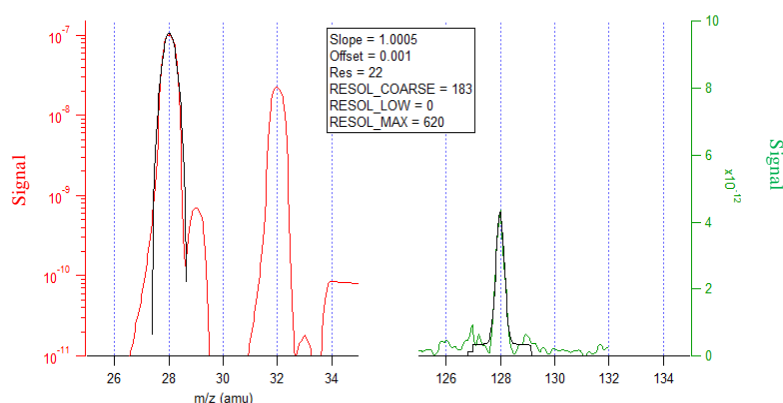


Figure 2-17 Calibration masse sur charge (m/z) de l'ACSM à partir des pics de N₂ (m/z 28) et du naphthalène (m/z 128)

Calibration de la résolution en masse

Une fois les pics centrés à leurs masses respectives, la résolution en masse est également optimisée, à partir des pics de N₂ (m/z 28 et 29) et des pics de naphthalène (m/z 126, 127, 128 et 129). La calibration de la résolution consiste principalement à assurer une séparation suffisante avec les pics voisins sans perdre significativement en sensibilité, les spectromètres de masse quadripolaires n'étant de toute façon pas adaptés pour obtenir une forte résolution.

Optimisation de la sensibilité

Pour optimiser la sensibilité, le spectromètre de masse scanne les m/z entre 26 et 30 correspondant au signal de N₂. La tension de polarisation du vaporiseur (HB, *Heater Bias*) est ajustée régulièrement pour maximiser l'intensité du signal sans affecter la résolution. La tension du détecteur d'électrons secondaires (SEM, *Secondary Electron Multiplier*) doit être ajustée pour maintenir une intensité quasi constante du signal de N₂ (m/z 28) à 10⁻⁷ A. Les valeurs de ces deux paramètres durant la campagne longue sont montrées dans la Figure 2-18. La valeur du HB est relativement stable pendant toute la campagne longue (109.46 ± 0.19 V).

Celle du SEM augmente très rapidement au début de la campagne (juillet – novembre 2014) en raison de la « jeunesse » du détecteur puis se stabilise vers 1600 V. Au mois de mai 2015, après une coupure liée à un problème sur la pompe primaire, la tension du SEM a redémarré à 1500 V avant de revenir à un niveau proche de 1600 V.

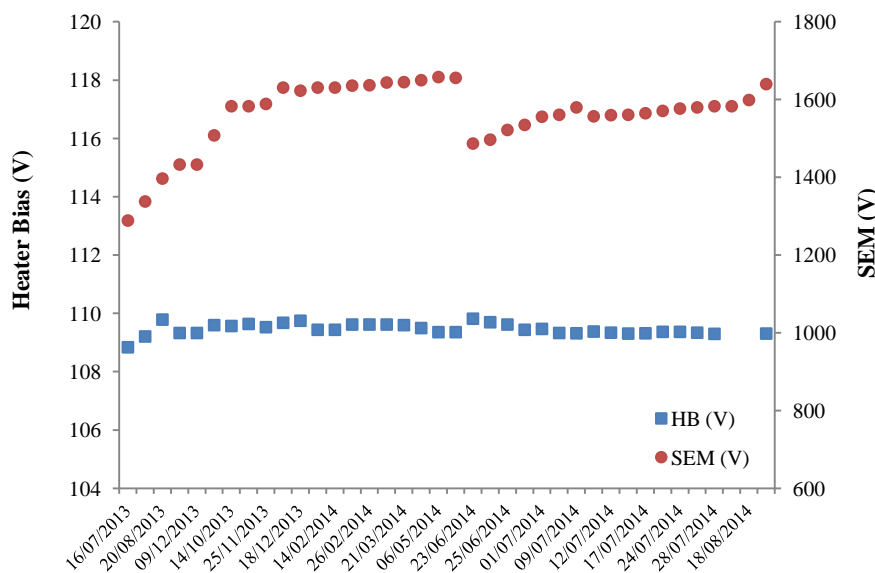


Figure 2-18 Optimisation des tensions de polarisation du vaporisateur et du détecteur SEM au cours de la campagne longue.

Efficacité d'ionisation (IE)

La calibration de l'efficacité d'ionisation est basée sur le même principe que l'AMS (cf. §2.2.1.4). Contrairement à l'AMS, l'ACSM ne peut pas détecter les ions individuellement en raison de sa faible résolution temporelle, un facteur de réponse (RF) proportionnel à l'efficacité d'ionisation de NO_3 est donc déterminé par l'étalonnage d'aérosols de NH_4NO_3 (Sigma-Aldrich, 99.0%) avec une solution à $0,005 \text{ mol L}^{-1}$, plus diluée que pour l'AMS, ce qui permet de minimiser la formation de particules doublement chargées. La Figure 2-19 montre un exemple de détermination de RF_{NO_3} et RF_{NH_4} . Les signaux des ions spécifiques (NO_3 : m/z 30 et 46 ; NH_4 : m/z 15, 16 et 17) (en ampères) sont reportés en fonction des concentrations massiques dérivées des mesures de concentrations en nombre du CPC. Le rapport $\text{RF}_{\text{NH}_4}/\text{RF}_{\text{NO}_3}$ correspond au RIE_{NH_4} . RIE_{SO_4} et RIE_{Cl} ont été déterminés en utilisant des solutions de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (Sigma-Aldrich, 99.0%) et NH_4Cl (Sigma-Aldrich, 99.5%) à $0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

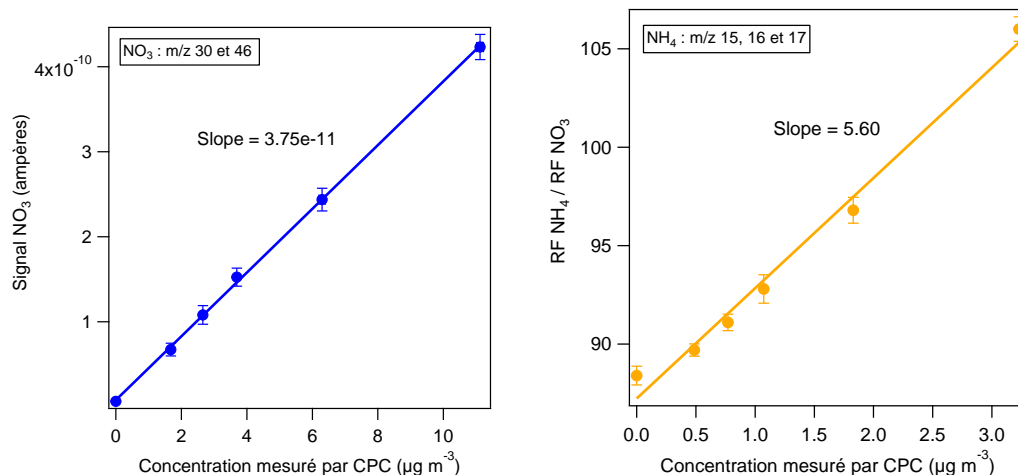


Figure 2-19 Détermination des facteurs de réponse de l'ACSM pour NO₃ et NH₄

Des valeurs moyennes de RF_{NO_3} et RIE_s ont été utilisées pour l'ensemble de la campagne (Tableau 2-6). Pour les composés organiques, la valeur par défaut de $RIE_{Org} = 1.4$ a été utilisée (Jimenez et al. 2003).

Tableau 2-6 Facteurs de réponse pour le nitrate et efficacités d'ionisation relatives des espèces chimiques mesurées par l'ACSM

	Moyenne \pm 1 écart type	Coefficient de variation	Nombre de calibrations
RF (NO ₃)	$(3,81 \pm 0,33) \times 10^{-11}$	9%	4
RIE (NO ₃)*	1.1	-	-
RIE (NH ₄)	$5,67 \pm 0,15$	3%	6
RIE (SO ₄)	$0,545 \pm 0,044$	8%	6
RIE (Cl)	$2,26 \pm 0,27$	12%	4
RIE (Org)*	1,4	-	-

*Valeur par défaut prenant en compte le fait que seul 90% du signal de nitrate est mesuré aux masses 30 et 46.

Dans l'intercomparaison de 13 ACSM à Paris (Crenn et al. 2015b), les valeurs de $RF(NO_3)$ reportées sont dans la gamme $2,34-5,16 \times 10^{-11}$ avec une valeur moyenne \pm 1 écart type de $(3,55 \pm 0,97) \times 10^{-11}$ qui est très proche de notre étude : $(3,81 \pm 0,10) \times 10^{-11}$. La valeur de $RIE(NH_4)$ présente une plus grande variation ($6,31 \pm 3,34$) pour les 13 ACSM, mais la valeur moyenne est similaire à notre campagne ($5,67 \pm 0,15$). Pour $RIE(SO_4)$ et (Cl), les valeurs choisies lors de l'intercomparaison ont été celles par défaut (1,2 et 1,3, respectivement), notamment parce que les valeurs déterminées par instrument conduisaient à une plus grande dispersion des résultats et à un écart plus grand avec des mesures sur filtres

colocalisées. La seconde intercomparaison d'ACSM qui a eu lieu en mars-avril 2016 avait en partie pour objectif d'investiguer ce point, notamment l'influence de la présence de nitrate d'ammonium sur la valeur de RIE(SO₄). Il y a néanmoins quelques études dans lesquelles RIE (SO₄) a été déterminé. Par exemple, un ACSM situé à Cabauw, Pays-Bas, a montré une valeur de RIE(SO₄) = 0,81 ± 0,10 (Schlag et al. 2015). De même, deux ACSM déployés en Géorgie (Etats-Unis) ont présenté des valeurs de 0,67 ± 0,09 et 0,59 ± 0,04 en utilisant une procédure de calibration similaire à la nôtre ; de plus, ces valeurs étaient cohérentes avec un recalcul de RIE(SO₄) basé sur l'hypothèse d'une neutralisation de l'aérosol ambiant (cf. section 4.4) conduisant à des valeurs respectives de 0,79 et 0,54 et permettant également de réduire l'écart avec des mesures sur filtres d'environ 50 à moins de 30% (Budisulistiorini et al. 2014). RIE (SO₄) semble variable d'un instrument à l'autre (Ng et al. 2011b) et il est probable qu'une autre procédure de calibration puisse être recommandée à l'avenir. En ce qui concerne les chlorures, à notre connaissance, notre étude est la seule à avoir déterminé une valeur de RIE(Cl), principalement parce que cette espèce représente une fraction largement minoritaire des NR-PM₁.

Efficacité de collecte (CE)

La correction de CE est aussi effectuée selon la même méthode que l'AMS a posteriori. Les aérosols échantillonnés par l'ACSM sont séchés en utilisant une membrane Nafion (PD-200T-12 MPS, Perma Pure) afin d'obtenir une humidité relative inférieure à 30%. Le calcul de CE ne concerne par conséquent que l'acidité et la fraction massique de nitrate d'ammonium des particules (voir équation 2-27 et 2-29). Une série temporelle présentant les valeurs de CE calculées est présentée dans la Figure 2-20. L'efficacité de collecte a varié de 0,45 à 0,90 pendant la campagne longue avec plus de 57% des valeurs égales à 0,45.

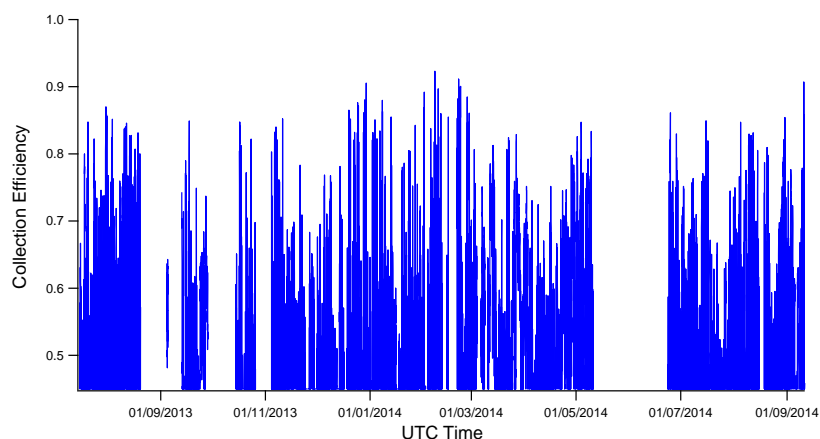


Figure 2-20 Série temporelle de l'efficacité de collecte calculée en utilisant la méthode proposée par (Middlebrook et al. 2011)

Dans cette étude, les données ACSM sont acquises par le logiciel d'acquisition de l'instrument (ACSM_DAQ_v1438) puis exploitées a posteriori par le module ACSM_Local_v1.5.35 (ARI) fonctionnant avec Igor Pro 6.36 (WaveMetrics, Inc., Oregon).

2.2.3 Aéthalomètre à deux longueurs d'onde

Les concentrations en carbone suie (*Black Carbon* ou BC) ont été mesurées par un aéthalomètre à deux longueurs d'onde (AE42 Magee Scientific Inc.), en utilisant l'absorption de la lumière à 880 nm. La deuxième longueur d'onde à 370 nm a également été utilisée pour suivre l'évolution temporelle des espèces absorbant dans l'UV (d'où le nom d'UVPM utilisé), c'est-à-dire principalement pour une mesure qualitative des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques).

L'aéthalomètre utilise une méthode de filtration en continu et un procédé de mesure optique pour fournir une mesure avec un pas de temps de 5 minutes. Le principe de mesure est basé sur une quantification de l'atténuation de la lumière transmise à travers l'échantillon qui est collecté sur une bande de filtre en fibres de quartz.

Selon la loi de Beer-Lambert, l'atténuation (ATN) est définie par l'équation :

$$ATN = 100 \times \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{Eq. 2-37})$$

I_0 est l'intensité de la lumière incidente et I l'intensité de la lumière sortante.

La concentration en BC est calculée à partir de la variation d'atténuation à la longueur d'onde de 880 nm :

$$BC_{raw} = \frac{A \times \Delta ATN}{\sigma_{ATN} \times Q \times \Delta t} \quad (\text{Eq. 2-38})$$

où A est l'aire de la zone d'échantillonnage sur le filtre ($1,67 \text{ cm}^2$), Q le débit volumique et ΔATN la variation de l'atténuation pendant l'intervalle de temps Δt . σ_{ATN} est l'atténuation spécifique du BC ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Mais selon la littérature, cette relation entre la variation de l'ATN et la concentration en BC n'est pas toujours linéaire (Virkkula et al. 2007, Park et al. 2010). Par conséquence, deux facteurs C_{ref} et $R(ATN)$ sont introduits pour corriger les mesures d'atténuation (Eq. 2-39). La constante C_{ref} dépend principalement de la nature du filtre et de l'instrument utilisé. La valeur $C_{ref} = 2,14$ a été proposée à partir de mesures réalisées par des lampes à incandescence avec des particules de suie (Petzold et al. 1997, Weingartner et al. 2003) mais elle semble variable selon les instruments et la saison (Collaud Coen et al. 2013). $R(ATN)$ varie avec (i)

la quantité de particules déposées sur le filtre et (ii) les propriétés optiques de ces particules. En effet, les particules déjà collectées absorbent une plus grande fraction de la lumière diffusée, ce qui conduit à une réduction du trajet optique dans le filtre (« *shadowing effect* »). Pour corriger le deuxième effet, l'albédo de diffusion simple (SSA, *Single Scattering Albedo*) ω_0 est pris en compte pour la correction.

Une procédure proposée par Weingartner et al. (Weingartner et al. 2003) permet de corriger le coefficient d'absorption et de calculer la concentration massique de BC ($\mu\text{g m}^{-3}$) par l'équation (2-39) :

$$BC_{corr} = BC_{raw} \times \frac{1}{C_{ref} \times \left(\frac{1}{m(1-\omega_0)+1} - 1 \right) \times \frac{\ln(ATN) - \ln(0.1)}{\ln(0.5) - \ln(0.1)} + 1} \quad (\text{Eq. 2-39})$$

BC_{raw} est la concentration (en $\mu\text{g m}^{-3}$) donnée par l'aéthalomètre sur la base de l'équation 2-38, ATN est l'atténuation mesurée, m est un paramètre constant égal à 0,87, déterminé à partir d'expériences avec des particules de suie (Weingartner et al. 2003). ω_0 est l'albédo de diffusion simple des aérosols échantillonnés. Une valeur de 0,9 a été déterminée pour cette étude à partir des données AERONET (**A**Erosol **R**obotic **N**ETwork, <http://aeronet.gsfc.nasa.gov>) de la station de Dunkerque (N 51°02'06'', E 02°22'04'') sur la période de la campagne.

2.3 Autres instruments déployés

Pendant les campagnes d'observations longue et intensive, d'autres instruments ont été déployés pour différentes mesures : gaz traceurs tels que SO_2 , CO_2 , CO, NO_x , O_3 (analyseurs commerciaux), HCNM (GC-FID), COV carbonylés (cartouches DNPH) et masse totale de PM_1 (TEOM-FDMS). Leurs principes de mesures sont introduits brièvement dans cette section.

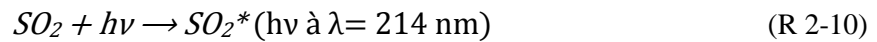
2.3.1 Analyseur CO_2/CO

L'analyseur CO_2 (VS-3000, HORIBA) et l'analyseur CO (APMA-370, HORIBA) sont basés sur le même principe : une mesure de la quantité de rayonnement infrarouge absorbée à une longueur d'onde spécifique lorsque le gaz échantillon traverse une cellule de mesure. La différence entre la quantité de lumière introduite dans la cellule (source de lumière infrarouge) et celle reçue par le détecteur en sortie de la cellule est mesurée. Cette différence est

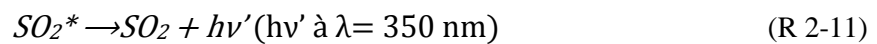
proportionnelle à la concentration en CO₂ ou CO dans l'air échantillonné. Les gammes de mesure sont définies de 0 à 1000 ppm pour CO₂ et de 0 à 2 ppm pour le CO, respectivement.

2.3.2 Analyseur SO₂

L'analyseur SO₂ (Modèle AF21M, Environnement S.A) est basé sur une mesure spectroscopique de fluorescence UV. Les molécules de SO₂ sont excitées par une lampe UV :



En revenant à leur niveau d'énergie fondamental, la désexcitation des molécules est accompagnée de l'émission d'un rayonnement visible :



L'intensité de ce rayonnement, proportionnelle à la concentration du SO₂, est mesurée par un photomultiplicateur. La gamme de concentration en SO₂ varie entre 0,4 ppb et 10 ppm (soit de 1 µg m⁻³ à 26 mg m⁻³).

2.3.3 TEOM-FDMS

Le TEOM-FDMS est un acronyme pour « *Tapered Element Oscillating Microbalance* » et « *Filter Dynamics Measurement Systems* ». Cette technique est utilisée pour mesurer la concentration massique en particules et est souvent employée comme un outil de référence par les réseaux de mesure de la qualité de l'air. Le principe est basé sur la mesure en temps réel de la fréquence de vibration d'un système oscillant équipé d'un filtre sur lequel sont collectées les particules. Cette variation de fréquence est mesurée en continu et convertie en variation de masse pour un volume d'air échantillonné donné. La perte des composés volatils et semi volatils, notamment du nitrate d'ammonium, est mesurée en continu par le module FDMS installé en amont de la microbalance, et sert à corriger les mesures de concentration. L'instrument utilisé dans cette étude (1405-F, Thermo Fischer Scientific) présente une résolution temporelle de 6 min. Les incertitudes de mesure dépendent de la durée d'intégration : ± 2 µg m⁻³ pour une moyenne horaire ou ± 1 µg m⁻³ pour une moyenne journalière (24h).

2.3.4 Analyseur NO_x

L'analyseur NO_x (Modèle 42i-TL, Thermo Scientific) permet de mesurer les concentrations en NO et NO_x (= NO + NO₂) par la méthode de chimiluminescence. La réaction entre NO et O₃ (R2-12) conduit à la formation de NO₂ excité, qui se relaxe en

émettant un photon (R2-13). La quantité de photons détectés par un photomultiplicateur est proportionnelle à la concentration initiale en NO.



Pour la mesure des NO_x, le NO₂ doit d'abord être transformé en NO par un convertisseur contenant du molybdène chauffé à environ 325°C. La concentration en NO₂ est donc calculée par différence entre les concentrations de NO_x et de NO. La limite de détection est de 0,04 ppb pour une résolution temporelle de 1 minute.

2.3.5 Analyseur O₃

Le principe de l'analyseur O₃ (O342M, Environnement S.A) consiste à mesurer l'absorption d'un rayonnement UV à 254 nm par les molécules d'ozone à l'intérieur de cellules d'échantillonnage. Deux signaux sont utilisés : un signal de référence (I₀, déterminé après passage de l'échantillon d'air dans un scrubber catalytique d'ozone) ; et le signal de mesure (I, mesuré dans l'échantillon d'air). Les deux signaux sont détectés par une photodiode et convertis en concentration d'ozone en appliquant la loi de Beer-Lambert.

2.3.6 Analyse de COV par GC-FID

Le GC-FID est un chromatographe en phase gazeuse (GC) couplé à deux détecteurs à ionisation de flamme (FID). L'air ambiant est prélevé par un système Perkin Elmer ATD 400 en mode « *on-line* » à un débit de 20 cm³ min⁻¹. D'abord, l'air est séché par une membrane Nafion (Perma Pure) puis dirigé vers un piège froid à -30°C (« *Peltier cooling system* ») contenant du Carbosieve SIII et du Carbopack B. L'échantillonnage des COV est réalisé sur une durée de 30 min, ce qui conduit à un prélèvement de 600 cm³ d'air. Ensuite, le piège est rapidement chauffé à 300°C et les COV désorbés sont injectés dans deux colonnes (PLOT alumina et CPSil 5CB) pour séparer les composés en une fraction légère (C2-C6) et une fraction plus lourde (C6-C10). Les détecteurs FID permettent d'atteindre des limites de détection de 10 à 60 pptv à une résolution temporelle de 60 minutes. Plus de détails sont disponibles dans Badol et al. (Badol et al. 2004).

2.3.7 Analyse de COV carbonylés par prélèvement sur cartouches DNPH

Les cartouches DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) sont utilisées pour mesurer les concentrations en composés carbonylés. Cette méthode est une méthode « *off-line* » avec une

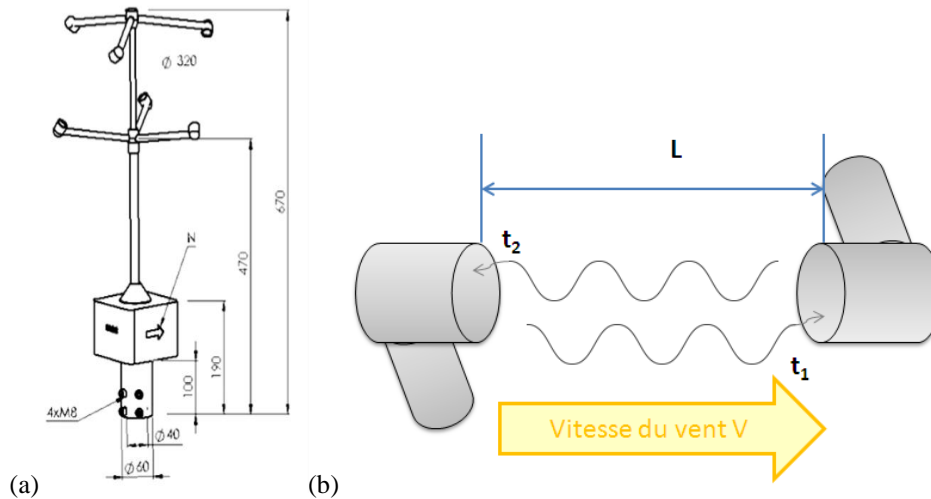
résolution temporelle de plusieurs dizaines de minutes à plusieurs heures (3h dans cette étude). Après échantillonnage, les composés carbonylés (dérivés sous la forme d'hydrazones) sont élués à partir de la cartouche en utilisant de l'acétonitrile (3 mL). Ils sont ensuite quantifiés par un chromatographe HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*) (Waters Alliance 2695) équipé d'une colonne en phase inverse (Restek ultra C18, 250 x 4,6 mm) et couplé à un détecteur UV (Waters Alliance 2484). Un total de 18 composés carbonylés ont été identifiés à l'aide de cette méthode.

2.4 Instruments de mesure de la dynamique atmosphérique

Dans un environnement urbain et industriel, la concentration en polluants gazeux et particulaires est intimement liée aux phénomènes météorologiques rencontrés, notamment en situation littorale. C'est pourquoi nous avons choisi de coupler les mesures chimiques avec des mesures micro-météorologiques, effectuées avec un anémomètre ultrasonique, et une observation en 3 dimensions du vent à l'aide d'un lidar Doppler.

2.4.1 Anémomètre ultrasonique

Les mesures micro-météorologiques de la campagne longue ont été réalisées à l'aide d'un anémomètre ultrasonique (USA1 Scientific, METEK, Allemagne) (Figure 2-21a). L'instrument se compose de 3 paires de sondes acoustiques, séparées par des distances L ($L = 1751, 1749$ et 1754 mm), fonctionnant alternativement en émetteur et en récepteur, afin de déterminer la vitesse du vent dans les trois directions correspondantes. La Figure 2-21b représente une paire de sondes acoustiques. Chaque sonde émet une impulsion ultrasonore à une fréquence de 20 kHz, reçue par la sonde jumelle après un temps de trajet noté t_1 . La sonde réceptrice devient alors émettrice et envoie à son tour une impulsion reçue par l'autre sonde après un temps de trajet t_2 .



**Figure 2-21 (a) Schéma de l'USA1 Scientific (METEK, Allemagne) ;
 (b) Principe de mesure des sondes acoustiques**

D'une sonde à l'autre, le signal se propage à la vitesse du son dans le référentiel de l'instrument. Or cette vitesse dépend de la projection V de la vitesse du vent sur l'axe du couple d'émetteur-récepteur considéré. En orientant le sens positif de la vitesse V de l'émetteur initial vers le récepteur (Figure 2-21 b), la durée du trajet t_1 est égale à la distance L entre les deux sondes, divisée par la somme de la vitesse du son C , dans le référentiel de la masse d'air, et de celle du vent V ; t_2 correspond, de même, à la distance L divisée par la différence de deux vitesses ($C - V$) :

$$t_1 = \frac{L}{C+V} \quad (\text{Eq. 2-40})$$

$$t_2 = \frac{L}{C-V} \quad (\text{Eq.2-41})$$

La vitesse de propagation du son C et la projection de la vitesse du vent V se déduisent alors de ces 2 mesures consécutives :

$$C = \frac{L}{2}(t_1^{-1} + t_2^{-1}) \quad (\text{Eq.2-42})$$

$$V = \frac{L}{2}(t_1^{-1} - t_2^{-1}) \quad (\text{Eq.2-43})$$

Par ailleurs, la vitesse C du son est liée à la température selon l'expression classique suivante, où R est la constante des gaz parfaits, C_p et C_v sont les capacités calorifiques à pression et volume constants et M la masse molaire de l'air :

$$C = \sqrt{\frac{\gamma RT_s}{M}} \quad \text{avec} \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (\text{Eq. 2-44})$$

La température mesurée par l'anémomètre ultrasonique peut alors se déduire des temps de parcours t_1 et t_2 :

$$T_s = \frac{L^2 M}{4\gamma R} (t_1^{-1} + t_2^{-1}) \quad (\text{Eq. 2-45})$$

En pratique, les impulsions ultrasonores sont émises avec une fréquence de 20 Hz. La mesure de la projection de la vitesse du vent est, par conséquent, réalisée à une cadence de 10 Hz. Les 3 composantes du vent se déterminent à partir des mesures consécutives des 3 couples d'émetteur-récepteur.

Pour la plupart des anémomètres ultrasoniques, les distances entre les sondes acoustiques sont inférieures à 20 cm. La vitesse du son dans l'air étant d'environ 340 m s^{-1} , la mesure est considérée instantanée par comparaison aux phénomènes météorologiques les plus courts, et cette résolution temporelle élevée permet de capturer la turbulence (van Boxel et al. 2004).

Le Tableau 2-7 décrit quelques paramètres de l'anémomètre ultrasonique utilisés dans cette étude. Il s'agit principalement des trois composantes (u, v, w) du vent et de leur écart-type (σ_u , σ_v , et σ_w), caractéristiques de la turbulence ; de la température, et de la longueur de Monin-Obukhov permettant de déterminer la stabilité atmosphérique. Notons que la longueur de Monin-Obukhov se calcule à partir des flux de chaleur sensible et de moment (Stull 1988).

Tableau 2-7 Liste d'une partie des paramètres fournis par l'anémomètre ultrasonique

Paramètre	Description	Unité
u	Vitesse moyenne du vent (ouest-est)	m/s
v	Vitesse moyenne du vent (sud-nord)	m/s
w	Vitesse moyenne de vent vertical	m/s
σ_u	Ecart-type de la vitesse du vent (ouest-est)	m/s
σ_v	Ecart-type de la vitesse du vent (sud-nord)	m/s
σ_w	Ecart-type de la vitesse du vent vertical	m/s
T_s	Température moyenne (mesurée à partir de la vitesse du son)	°C
MOs (1/L)	Inverse de la longueur de Monin-Obukhov	m^{-1}
vel	Vitesse moyenne de vent horizontal	m/s
dir	Direction du vent	degré

2.4.2 Lidar Doppler

Afin d'analyser et de comprendre les processus en lien avec la dynamique de la basse troposphère, un lidar « vent » (WINDCUBE 100S, Leosphere) a été déployé sur le toit de la Maison de la Recherche en Environnement Industriel à Dunkerque (51.035°N , 2.368°E) du 29

juillet 2013 au 27 août 2014. Equipé d'un laser pulsé d'une longueur d'onde $\lambda = 1,54 \mu\text{m}$, le principe de fonctionnement du lidar (Figure 2-22) consiste à mesurer le décalage de fréquence Doppler Δf entre le signal du laser émis et le signal rétrodiffusé par les particules présentes dans l'atmosphère, qui est proportionnel à la vitesse radiale (V_r) du vent :

$$\Delta f = -\frac{2V_r}{\lambda} \quad (\text{Eq. 2-46})$$

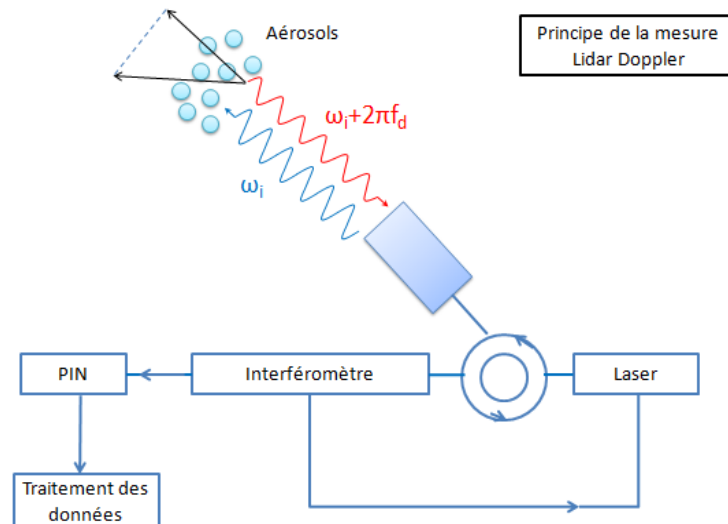


Figure 2-22 Principe de la mesure du Lidar Doppler
(PIN : diode PIN (*Positive Intrinsic Negative diode*); ω_i : la fréquence de l'impulsion émise; f_d : changement de la fréquence grâce à l'effet Doppler.)

Comme le lidar est équipé d'un système périscopique à balayage angulaire, il permet de mesurer, en temps réel, la vitesse radiale du vent dans toutes les directions, et d'en déduire les différentes composantes du vent (vitesse et direction) en trois dimensions, avec une résolution spatiale de 50 mètres, une résolution temporelle de quelques secondes et une portée de quelques kilomètres suivant la charge en aérosols de l'atmosphère.

Différents modes de balayage sont envisageables :

- un balayage avec une élévation fixe et un azimut variable (mode PPI : « *Plan Position Indicator* »)
- un balayage avec un azimut fixe et une élévation variable (mode RHI : « *Range Height Indicator* »)
- des mesures verticales du vent (mode DBS : « *Doppler Beam Swinging* »).

Pour réaliser un profil vertical (mode DBS), le faisceau laser est émis successivement vers les quatre points cardinaux (nord, sud, est et ouest), avec un angle d'élévation préalablement fixé.

Un scénario complet rassemble généralement plusieurs modes successifs dans une boucle continue. Dans le cadre de cette campagne, un scénario constitué de RHI, DBS et de PPI successifs a été mis en place (cf. Tableau 2-8) :

- Les RHI sont dirigés vers le nord selon un angle azimutal de 355° ;
- Les PPI sont réalisés avec une élévation de 3° ;
- Les DBS sont mesurés avec une élévation de 75° et dirigés vers les quatre points cardinaux.

Tableau 2-8 : Stratégie de mesures employée avec le lidar Doppler pendant la campagne

	<i>RHI</i>	<i>PPI</i>	<i>DBS</i>
Nombre d'itérations	1	1	12
Azimut (-1 à -1°)	Nord (355°)	Profil entier	Nord, sud, est et ouest
Élévation (1 à 180°)	Profil entier	3°	75°

2.5 Estimation des contributions des sources

2.5.1 Modèles sources-récepteur

Les méthodes développées pour étudier la contribution des sources de polluants (« *source apportionment* ») s'appuient sur différentes stratégies qui peuvent être classées en trois groupes : (i) l'utilisation de traceurs spécifiques à certaines sources ; (ii) la modélisation déterministe qui utilise les inventaires d'émissions et des modèles de dispersion pour estimer les évolutions des polluants ; (iii) les méthodes basées sur l'évaluation statistique des données acquises sur un (ou plusieurs) site(s) récepteur(s) (dits modèles sources-récepteur). Ces modèles sont parfois combinés à des analyses de rétrotrajectoires afin de déterminer l'origine géographique des sources identifiées. Les deux principaux types de modèles sources-récepteur sont le modèle *Chemical Mass Balance* (CMB) (Watson et al. 1990, Badol et al. 2008a) et les modèles multivariés (Henry et al. 1984, Hopke 2003). Cette deuxième méthode comprend en particulier les modèles de type factorisation par matrice positive (PMF, *Positive Matrix Factorization*) (Paatero and Tapper 1994, Reff et al. 2007), analyse en composantes principales (PCA, *Principal Component Analysis*) (Viana et al. 2006) et UNMIX (Lewis et al. 2003).

La Figure 2-23 présente le niveau de connaissance des sources ainsi que le nombre d'échantillons nécessaires pour les différents types de modèles statistiques existants. Alors que l'application du CMB nécessite idéalement une connaissance exhaustive des sources mais à la limite une seule observation, l'application des modèles de type PMF requiert un grand nombre d'observations et aucune connaissance a priori des sources.

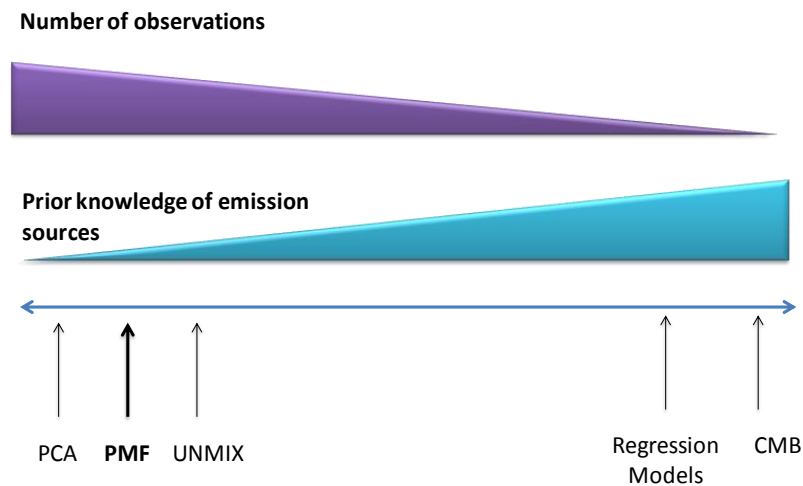


Figure 2-23 Estimation des contributions des sources d'émissions basée sur des modèles statistiques (adapté d'après (Viana et al. 2008))

Le modèle PMF a été choisi pour exploiter nos données de mesures afin d'obtenir des informations originales sur les sources de polluants. Un avantage majeur de la PMF est que la méthodologie peut être appliquée sans connaître la composition des émissions de la source, ce qui est adapté pour notre site récepteur sous de multiples influences. Cette méthodologie peut également aider à identifier des sources manquantes, et traiter les données manquantes ou les mesures inférieures à la limite de détection (Watson et al. 2008). De plus, le modèle impose des concentrations d'espèces non négatives. Les limites de ce type de modèle sont qu'il nécessite un grand nombre de données (de préférence > 100 échantillons) ; qu'il a besoin d'une variabilité différenciée entre les différentes sources (sinon il sera incapable de les séparer) ; et qu'il faut une certaine fréquence d'occurrence de chaque source pour qu'elle puisse être déconvoluée par le modèle. Les sources d'émission doivent être déduites de l'interprétation des facteurs déconvolués, avec un choix du nombre de facteurs par l'utilisateur.

2.5.2 Principe de la factorisation par matrice positive (PMF)

La PMF est une technique statistique d'analyse développée par Pentti Paatero au milieu des années 1990 (Paatero and Tapper 1994).

La matrice du modèle PMF est définie comme :

$$X = GF + E \quad (\text{Eq. 2-47a})$$

ou avec les notations d'indice :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{Eq. 2-47b})$$

Dans l'équation (2-47a), X est la matrice de l'ensemble des observations temporelles et est approximé par le produit de G et F ; E est la matrice de résidus du modèle, c'est-à-dire la partie non expliquée de X ; G est la matrice de la contribution temporelle des facteurs identifiés aux valeurs mesurées ; et F est la matrice (invariante) qui caractérise chaque facteur (affecté généralement à une source, parfois deux si celles-ci covarient en même temps et sont par conséquent statistiquement indissociables). Dans l'équation (2-47b), x_{ij} est la concentration de l'espèce j mesurée au temps i ; p est le nombre de facteurs de la solution du modèle, choisi par le modélisateur.

Par ailleurs, les valeurs de G et F sont nécessairement positives ou nulles, impliquant une contribution positive ou nulle de chaque facteur et des concentrations positives ou nulles pour chaque espèce. Pour un nombre de facteurs donné, le modèle converge vers une solution par itérations successives en minimisant la valeur de Q^m , défini comme :

$$Q^m = \sum_{i=1}^t \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 2-48})$$

où e_{ij} et σ_{ij} sont des éléments des matrices $t \times m$ constituées des résidus du modèle d'une part, et des incertitudes de mesure (précisions de mesure de 1σ) d'autre part. Ainsi pour minimiser Q^m , le modèle va préférentiellement chercher à bien représenter les points avec une incertitude σ_{ij} faible (rapport signal sur bruit élevé) que ceux avec une incertitude plus grande (rapport signal sur bruit faible). Cependant, il peut exister des points pour lesquels $\sigma_{ij} \ll e_{ij}$ contribuent fortement à la valeur de Q^m en raison d'événements locaux (que le modèle ne parvient pas à simuler) ou du bruit électronique (que le modèle ne devrait pas essayer de simuler). Ces points sont susceptibles d'impacter fortement le résultat du modèle ; le modèle a donc été exécuté en mode robuste afin de limiter l'influence de valeurs aberrantes (ou « *outliers* ») qui sont définies à chaque itération en fonction du ratio entre résidu et incertitude pour chaque point :

$$\text{outlier} = \left| \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right| > \alpha \quad (\text{Eq. 2-49})$$

α est une valeur seuil définie par l'utilisateur. Une valeur de quatre est recommandée pour les valeurs aberrantes dans le mode robuste (Paatero 1997).

La valeur absolue de Q^m n'est pas significative car dépendante de la taille de la matrice de données et du nombre de facteurs choisis. Afin d'avoir un critère plus objectif sur la qualité de la solution, Q^m est normalisé par le nombre de degrés de liberté de la solution du modèle (appelé Q attendu ou « Q expected », Q_{exp}) qui est à la fois fonction de la taille de la matrice de données ($t \times m$) et du nombre de facteurs p .

$$Q_{exp} \cong t \times m - p \times (m + t) \quad (\text{Eq. 2-50})$$

Idéalement, si le modèle avait entièrement capturé la variabilité des données mesurées et que toutes les incertitudes étaient correctement définies, la valeur Q^m/Q_{exp} devrait être égale à 1. C'est en pratique rarement le cas et on utilise plutôt la variation relative de ce ratio entre les différents « runs » du modèle pour faciliter le choix de solutions raisonnables.

La robustesse de la solution peut être aussi examinée par le calcul de l'algorithme PMF à partir de différents points de départ aléatoires (« *seed run* »). En raison de la nature aléatoire du point de départ, pour être sûr d'atteindre une valeur minimum de Q^m sur l'ensemble de l'espace au lieu de trouver un minimum local, le nombre de « *seed runs* » doit être supérieur à 10 fois pour trouver les solutions et 50 fois pour la solution finale (US-EPA 2014).

Choisir le meilleur nombre de facteurs pour la solution optimale d'un modèle PMF est la décision la plus critique pour l'interprétation des résultats. Il y a plusieurs critères qui doivent être pris en compte pour choisir le nombre de facteurs p (Zhang et al. 2011). En premier lieu, une diminution importante de Q^m/Q_{exp} avec l'augmentation du nombre de facteurs indique que le facteur supplémentaire permet d'expliquer de manière significative une variabilité résiduelle dans le jeu de données. Ensuite, il faut s'assurer que chaque facteur identifié a un sens physique en : (i) comparant les séries temporelles de chaque facteur avec celui de traceurs externes s'il y en a ; (ii) examinant leurs profils journaliers et les données météorologiques ; (iii) étudiant leurs spectres de masse et en les comparant avec des spectres de référence déjà publiés ; (iv) examinant les résidus du modèle.

Quand le nombre de facteurs p a été choisi, la stabilité de la solution doit être vérifiée. Les solutions bilinéaires portent intrinsèquement un haut degré d'ambiguïté de rotation (Paatero et al. 2002), c'est-à-dire qu'il existe plusieurs couples $G \times F$ conduisant à la même solution et pour lesquels Q^m reste invariant par rapport aux rotations dans l'espace :

$$\bar{G} = GT \text{ et } \bar{F} = T^{-1}F \quad (\text{Eq. 2-51})$$

où T est une matrice inversible de dimension $p \times p$, T^{-1} est sa matrice inverse. Q et R sont les matrices de rotation. En pratique, on utilise un paramètre spécifique appelé « *fpeak* » : lorsque "*fpeak* est positif, les rotations sont effectuées par l'augmentation des valeurs des colonnes de la matrice G et la diminution des valeurs des lignes de la matrice F ; et inversement pour un *fpeak* négatif.

Dans certaines conditions, par exemple, deux sources peuvent présenter une forte corrélation tant au niveau de leurs séries temporelles que de leurs profils. Dans ce cas, la modélisation PMF « classique » (sans contrainte) n'arrive pas à séparer ces facteurs. On peut rechercher des solutions en introduisant des informations a priori, par exemple, un ou plusieurs profils de facteurs ou une série temporelle. La force de cette contrainte est contrôlée par une valeur a (Paatero and Hopke 2009) qui varie entre 0 (contrainte maximale) et 1 (contrainte nulle).

2.5.3 Application aux données ACSM

L'AMS et l'ACSM mesurent des espèces inorganiques (sulfate, nitrate, ammonium et chlorure) et organiques. Dans cette étude, l'analyse PMF a été appliquée de manière classique sur la fraction organique mesurée par l'ACSM uniquement, en utilisant les espèces inorganiques comme traceurs extérieurs. L'ACSM a acquis ~15,000 points de mesures pendant la campagne longue, ce qui est suffisamment important pour le modèle PMF. De plus, les incertitudes de mesures peuvent être automatiquement calculées à partir du rapport signal sur bruit. Une analyse de l'ensemble des espèces (organiques et inorganiques) est possible (Sun et al. 2012b), mais nécessite une normalisation des concentrations et des incertitudes de mesure. D'autres possibilités comme l'analyse de la fraction organique à haute résolution en masse et en temps obtenue par AMS lors de la campagne intensive, ainsi que leur combinaison avec les mesures gazeuses (COV) du PTR-MS peuvent permettre d'affiner les résultats pour juillet 2014 mais vont au-delà des objectifs de cette thèse.

La modélisation sources-récepteur appliquée à la fraction organique mesurée par l'ACSM a été réalisée par le module Source Finder (SoFi v4.8) basé sur le *Multilinear Engine* (ME-2) (Paul Scherrer Institute, Villigen, Suisse) (Paatero 1997, Canonaco et al. 2013). L'analyse PMF nécessite trois étapes : (i) la préparation des matrices de données d'entrée du modèle, (ii) le calcul des solutions possibles et (iii) l'interprétation pour choisir la meilleure solution. La première étape est présentée ici, tandis que les deux suivantes seront discutées dans le chapitre 5.

Dans le cas de l'application aux spectromètres de masse à aérosols, les données d'entrée du modèle correspondent aux ratios m/z (contrairement à des jeux de données plus « classiques » où ce sont les différentes espèces, gazeuses ou particulières, qui constituent cette entrée), à la matrice organique des concentrations pour chaque m/z, à la matrice d'erreur associée, et au temps correspondant à chaque point de mesure.

Les valeurs d'erreur initiales de la matrice d'erreurs (σ_{ij}) ont été calculées par la méthode d'Allan et al. (Allan et al. 2003, Allan et al. 2004).

$$\sigma_j = \alpha \frac{\sqrt{I_o + I_b}}{\sqrt{t_s}} \quad (\text{Eq. 2-52})$$

où I_o et I_b correspondent au signal d'échantillonnage et au signal filtré ; t_s est le temps d'échantillonnage d'un m/z (j); α est un facteur qui tient compte du fait que le signal provenant d'un ion unique n'est pas une valeur discrète mais une distribution Gaussienne, qui égale à 1,2 selon expérience laboratoire (Allan et al. 2003).

Le ratio signal-sur-bruit (SNR, « *signal-to-noise ratio* ») de chaque m/z moyenné sur la période de mesure sert à classer les données selon trois catégories (« *bad* », « *weak* » et « *strong* ») qui entraîne une pondération plus ou moins forte dans l'analyse statistique. Les masses pour lesquelles le SNR est inférieur à 0,2 (« *bad SNR* ») sont pondérées d'un facteur 10 ; celles dont le SNR est compris entre 0,2 et 2 (« *weak* ») sont pondérées d'un facteur 3 ; enfin, pour les SNR > 2 (« *strong* »), les signaux ne sont pas pondérés. La Figure 2-24 représente sur l'axe de gauche les valeurs obtenues de SNR (couleur noire) et sur l'axe de droite les erreurs sans (couleur rouge) et avec (couleur verte) pondération en fonction du m/z considéré.

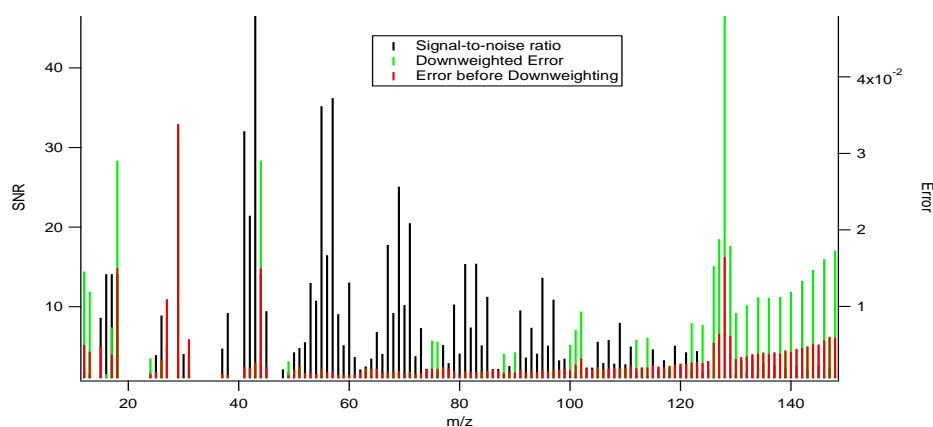


Figure 2-24 Erreurs pondérées (vert) ou non (rouge) et ratio signal/bruit (SNR, noir) en fonction de m/z

Enfin, certains fragments organiques ne sont pas mesurés directement par l'ACSM, mais sont calculés indirectement via le tableau de fragmentation (Allan et al. 2004) à partir du signal m/z 44 qui est généralement le signal dominant des organiques dans le spectre de masse ; c'est le cas pour les m/z 16, 17, 18, 19 et 20. m/z 19 et 20 ont été retirés dans notre cas en raison de la faible intensité de leurs signaux. Les autres masses ont été pondérées d'un facteur 10 afin d'éviter que le m/z 44 ne soit finalement considéré plusieurs fois dans le modèle (Ulbrich et al. 2009).

Dans notre étude, seuls les m/z compris entre 12 et 100 ont été utilisés en raison de : (i) la faible efficacité de transmission pour $m/z > 100$, ce qui conduit à de faibles ratios signal-sur-bruit, et (ii) l'absence de fragments organiques pour $m/z < 12$. Les m/z 12 et 15 ne sont pas pris en compte à cause de leur forte contribution aux résidus. Par ailleurs, 6 valeurs aberrantes sur 15 231 données ont été supprimées, c'est-à-dire 0,04% de la base de données.

La Figure 2-25 représente la déconvolution d'une matrice de spectres de masses d'un aérosol organique. La matrice ORG est déconvoluée en p facteurs avec une matrice de résidu E . Chaque facteur correspond à une matrice bidimensionnelle ($F \times G$) qui est le produit de deux matrices unidimensionnelles : une série temporelle de la concentration du facteur ($G = ts$) et un spectre de masse qui est le profil invariant de ce facteur ($F = ms$).

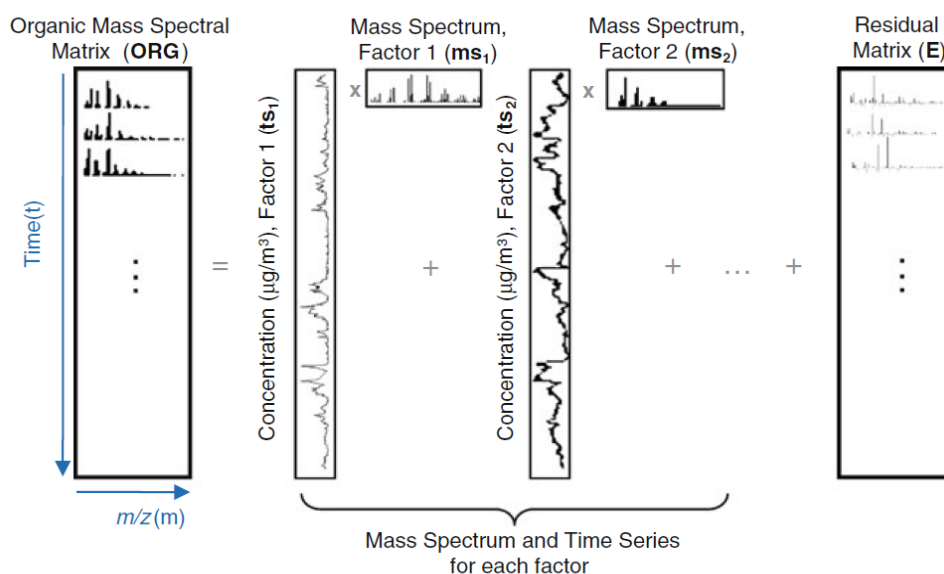


Figure 2-25 Schéma de déconvolution d'une matrice de spectres de masse d'un aérosol organique (Ulbrich et al. 2009)

La modélisation PMF a été effectuée sur l'ensemble de la base de données, puis par saison et enfin par 4 secteurs de vent (Figure 2-27 (bas)).

2.6 Présentation des campagnes de mesures

La campagne d'observations longue (LOP, Long Observation Period) a été réalisée du 15 juillet 2013 au 10 septembre 2014 (422 jours) et celle intensive (SOP, Short Observation Period) du 1^{er} au 31 juillet 2014 (31 jours) sur le même site principal d'échantillonnage. La localisation du site et les instruments déployés lors des deux campagnes sont présentés en détail dans les sections 2.6.1 et 2.6.2.

2.6.1 Campagne d'observations longue (LOP)

Comme indiqué dans le chapitre 1, la zone d'étude choisie concerne la communauté de Dunkerque, dont le grand port maritime regroupe de nombreuses installations industrielles, notamment sidérurgiques et pétrochimiques, ainsi que la première plateforme énergétique du Nord-Pas de Calais. La combinaison des émissions des différentes sources industrielles et des sources urbaines conduit régulièrement à des problèmes de pollution atmosphérique sur Dunkerque. Par exemple, en 2014, 17 épisodes de pollution due aux particules PM₁₀ ont été observés dans le Nord-Pas de Calais (15 régionalement et 2 sur le territoire de la communauté urbaine de Dunkerque) (AtmoNPdC 2015).

Le site de mesure sélectionné (Port-Est) (51°3,12' N ; 2°21,24' E ; 6,6 m) a été décrit dans le chapitre 1. Tous les outils analytiques sont présentés dans le Tableau 2-9 avec leur résolution temporelle, les espèces ou paramètres mesurés, et les limites de détection pour les mesures chimiques (la précision pour les mesures physiques).

Tableau 2-9 : Instrumentation déployée dans le cadre de la campagne longue

Mesures chimiques	Instrumentation	Paramètre mesuré	Fréquence	Informations complémentaires	Limite de détection
Aérosol	ACSM	PM ₁ -NR	30 min	Spéciation chimique (NO ₃ ⁻ , NH ₄ ⁺ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , Org)	^a NO ₃ ⁻ : 0,012 µg m ⁻³ NH ₄ ⁺ : 0,284 µg m ⁻³ SO ₄ ²⁻ : 0,024 µg m ⁻³ Cl ⁻ : 0,011 µg m ⁻³ Org : 0,148 µg m ⁻³
	Aéthalomètre	Carbone suie et PM aromatiques (PM ₁)	5 min	880 nm (visible), quantitatif pour le carbone suie 370 nm (UV), qualitatif pour les aromatiques	^b 0,09 µg m ⁻³
Gaz	Analyseur CO ₂	CO ₂	10 min		0,5 ppmv
	Analyseur SO ₂	SO ₂	15 min		1,0 µg m ⁻³
Mesures physiques	Instrumentation	Paramètre mesuré	Fréquence	Informations complémentaires	Précision (1σ)
Paramètres dynamiques et météorologiques	Anémomètre ultrasonique	Direction (DV) et vitesse (VV) du vent, température, turbulence	15 min	Turbulence, stabilité atmosphérique	VV : 0,01 m s ⁻¹ DV : 0,4° T : 0,01 K σ _w : 0,01 m s ⁻¹
	Lidar Doppler	Direction et vitesse du vent, profil vertical	~1 s		VV : 0,5 m s ⁻¹ DV : 0,1°
	Station météorologique	Humidité relative, ensoleillement, température, pression, précipitation	15 min		HR : 1% Ensoleillement : 1 W m ⁻² T : 0,1°C Pression : 0,1hPa Précip. : 0,2 mm

^a (Ng et al. 2011b) ^b calculé pour un temps d'intégration 5 min et un débit de 5 litres par minute

(A) La station principale est une pièce climatisée avec une température constante maintenue à 20°C. L'ACSM y a été déployé afin de mesurer les concentrations en aérosols submicroniques non réfractaires avec une résolution temporelle d'environ 30 min. Les limites de détection sont de l'ordre de quelques dizaines à quelques centaines de ng m⁻³. Les aérosols ambiants ont été prélevés par un cyclone PM_{2,5} (URG-2000-30EQ) avec un débit de 3 L min⁻¹ et sont transportés à l'intérieur de tubes en acier inoxydable jusqu'à l'instrument. Le temps de résidence dans les tubes est d'environ 5 s. L'échantillon d'air atteignant l'ACSM est séché en amont par une membrane Nafion (PD-200T-12 MPS, Perma Pure) afin de maintenir une humidité relative inférieure à 80%, ce qui assure une efficacité de collecte indépendante de ce paramètre (voir section 2.2.1.3). En pratique, l'humidité relative dans la ligne de prélèvement en aval de la membrane Nafion était toujours inférieure à 30%. La perte en particules dans la ligne de prélèvement entre la tête et l'entrée de la membrane Nafion a été calculée en fonction de leur taille en utilisant le module *Particle Loss Calculator* (PLC) disponible sous Igor (von

der Weiden et al. 2009), qui montre que plus de 99,6% des particules comprises entre 0.5 et 2.5 μm ont été échantillonnées (Figure 2-26b). Le schéma de la tête de prélèvement et les paramètres entrés dans le module PLC sont présentés en Annexe 2 (Figure A2-2 et Tableau A2-2). L'instrument a été décrit en détail dans la section 2.2.2.

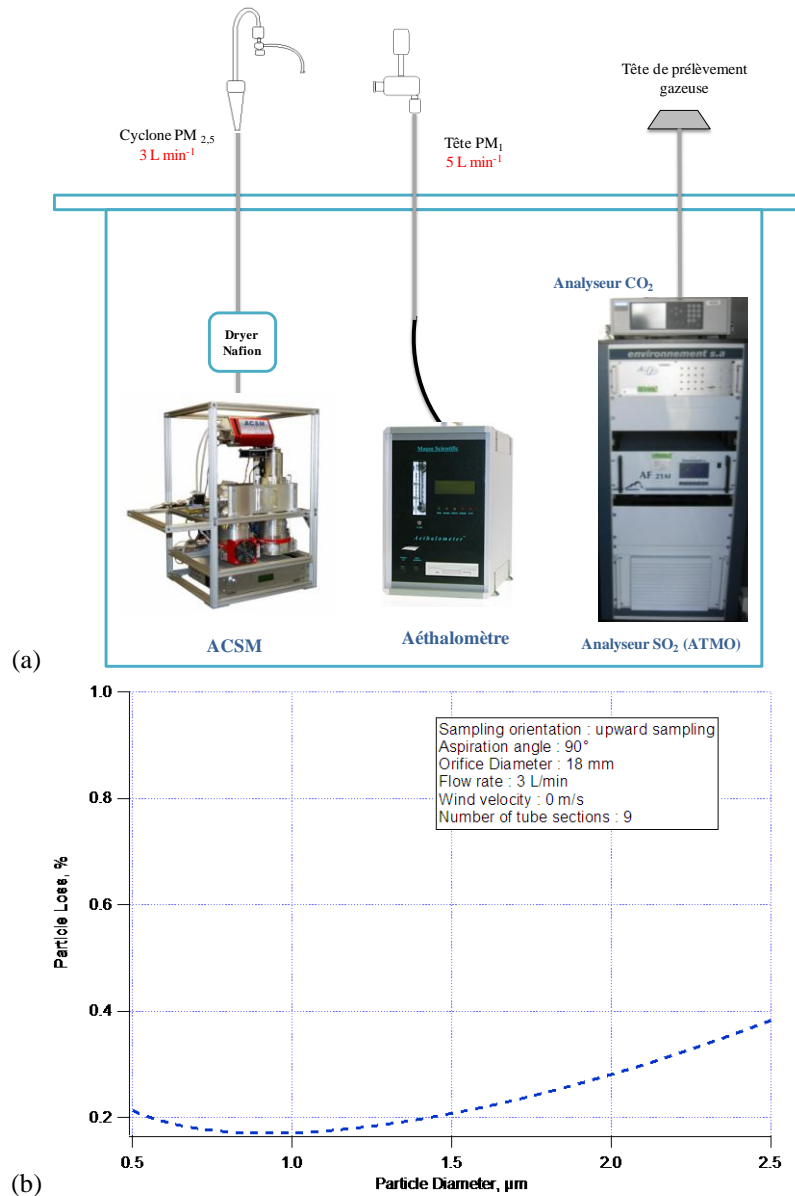


Figure 2-26 (a) Schéma de l'installation dans le site Port-Est ; (b) Perte en particules due à la ligne de prélèvement de l'ACSM (calculée à l'aide du module PLC (von der Weiden et al. 2009))

Un aéthalomètre (AE42, MAGEE SCI) a également été installé pour la mesure quantitative du carbone suie ($\lambda = 880\text{nm}$) et qualitative des HAP ($\lambda = 370\text{nm}$) dans les PM₁. Sa résolution temporelle est 5 minutes. L'air ambiant a été prélevé via une tête de prélèvement PM₁ (modèle SCC-1.197, BGI Inc.) fonctionnant à un débit d'échantillonnage de 5 L min⁻¹ assuré par l'instrument. La limite de détection de 0,09 $\mu\text{g m}^{-3}$ a été calculée comme étant 3

fois l'écart-type du bruit électronique dont l'amplitude dépend du temps d'intégration et du débit de prélèvement.

L'analyseur SO₂ (Modèle AF21M, Environnement S.A) a une résolution temporelle de 15 minutes et a été calibré une fois par mois par le réseau de surveillance Atmo NPdC en utilisant un étalon SO₂ standard (AIR LIQUIDE, 200 ppb). La limite de détection de 0,5 ppmv représente.

Un analyseur de CO₂ (VS-3000, HORIBA) a également été déployé afin d'ajuster a posteriori les signaux de l'AMS utilisé dans la campagne intensive à la masse m/z 44 pour tenir compte de la contribution variable (notamment en raison des émissions industrielles proches) du CO₂ gazeux à cette masse. L'analyseur de CO₂ a été calibré 3 fois au cours de la campagne, au début, pendant et à la fin en utilisant un standard de gaz de CO₂ (PRAXAIR, > 99,9%, 997 ppm).

(B) Un anémomètre ultrasonique (uSonic-3 Scientific, METEK, Allemagne) était déployé sur un site proche (distance inférieure à 1 km), d'une part pour la mesure de la vitesse et de la direction du vent, et d'autre part pour la quantification des flux turbulents (voir section 2.3.1 et le Tableau 2-7).

(C) Un LIDAR Doppler (WLS100, LEOSPHERE) et une station météo classique sont localisés au bâtiment MREI 2 (Maison de la Recherche en Environnement Industriel de Dunkerque ; 51°2,14' N ; 2°22,05' E). Le LIDAR, outre qu'il peut mesurer la vitesse et la direction du vent ainsi que les turbulences à plus haute résolution temporelle (~1s), a permis le suivi des panaches d'aérosols et des brises pouvant affecter le site. La station météo a enregistré les paramètres tels que la température, l'humidité relative, les précipitations, la pression, le rayonnement solaire avec une résolution de 15 minutes.

Les trois sites de mesures principaux (reportés en Figure 2-27) sont : (A) la station de mesures de Port-Est gérée par Atmo Nord-Pas-de-Calais qui y mesure le SO₂ en continu. L'ACSM, l'aéthalomètre et l'analyseur de CO₂ sont installés dans la station. (B) l'anémomètre ultrasonique, et (C) la station météo et le Lidar doppler localisé au bâtiment MREI 2 (Maison de la Recherche en Environnement Industriel de Dunkerque ; 51°2,14' N ; 2°22,05' E). Les distances inter-sites sont inférieures à 2 km.

Quatre secteurs sont distingués selon les directions du vent auxquelles le site est soumis : marin (M, 271°-70°), urbain (U, 71°-140°), industriel-urbain (IU, 141°- 225°), et industriel (I, 226° - 270°).



Figure 2-27 (Haut) Localisation des sites : (A) station de Port-Est, site des mesures chimiques ; (B) marégraphe, anémomètre ultrasonique ; (C) Bâtiment MREI, station météo et Lidar Doppler (Bas) M = secteur marin, U = secteur urbain, IU = secteur industriel-urbain, I = secteur industriel)

2.6.2 Campagne d'observations courte (SOP)

La remorque OMEGA (*mObile atMosphEric Gas and Aerosol laboratory*) de Mines Douai a été installée à côté de la station fixe (~20m) (Figure 2-28).



Figure 2-28 Localisation de la remorque OMEGA lors de la campagne d'observations courte de juillet 2014

Les instruments déployés lors de la campagne d'observations longue ont mesuré en continu pendant la totalité du mois de juillet 2014. Les instruments supplémentaires installés dans la remorque et la station de Port-Est durant cette période sont présentés dans le Tableau 2-10.

Tableau 2-10: Instrumentation supplémentaire déployée à Port-Est dans le cadre de la campagne d'observations courte de juillet 2014

	Instrumentation	Type de mesures	Fréquence	Informations complémentaires	Localisation
Aérosol	HR-ToF-AMS	PM ₁ -NR	10 min	Composition chimique Taille des particules	A1
	*TEOM-FDMS	PM ₁	6 min	Concentration massique	A2
COV	PTR-ToFMS	COV	10 min	5 min de mesures COV suivies de 5 minutes de mesures **CRM	A1
	GC-FID online	C2-C6 et C6-C10	1h		A1
	Préleveur automatique / cartouches DNP	COV carbonylés	3h	Analyse différée par HPLC/UV	A1
Gaz	Analyseur CO	CO	5 min		A2
	Analyseur O ₃	O ₃	5 min		A2
	Analyseur NO _x	NO, NO + NO ₂	10 min		A1
Réactivité OH	CRM	Réactivité de OH	5 min		A1

* Période de mesure : 23/06/2014-10/09/2014

** Comparative Reactivity Method (CRM) pour mesurer la réactivité totale du radical hydroxyl (OH)

Remorque OMEGA (A1) - Le HR-ToF-AMS a été installé dans la remorque pour mesurer la granulométrie des PM_{1-NR} et la fraction organique en haute résolution. Les procédures d'étalonnage de l'AMS sont décrites dans la section 2.2.1.4. Pour mesurer les COV, le PTR-ToFMS, l'unité chromatographique en phase gazeuse et le préleveur automatique pour cartouches DNPH ont également été installés dans la remorque. Le PTR-ToFMS a été étalonné par un système GCU (*Gas Calibration Unit*) et deux cylindres de COV étalons (hydrocarbures et COV oxygénés) comme présenté dans la chapitre 3. Les étalonnages ont été effectués tous les trois jours à des heures différentes. La réactivité de OH a été mesurée en parallèle par la technique CRM (*Comparative Reactivity Method*) (Sinha et al. 2008, Hansen et al. 2015, Michoud et al. 2015) mais cette mesure n'est pas utilisée dans ce travail. La mesure PTR-ToFMS a successivement alterné entre les COV (5 minutes) et la réactivité totale de OH (5 minutes).

La méthode GC-FID permet d'identifier les COV qui ont une affinité protonique inférieure à celle de l'eau (non détectés par PTR-MS) et de comparer les concentrations obtenues pour les espèces communes aux deux instruments. Les cartouches DNPH permettent de compléter les composés carbonylés non détectés par PTR-MS ou GC comme le formaldéhyde. L'analyseur NO_x (NO et NO_2) (Modèle 42i-TL, Thermo Scientific) permet de mesurer NO, NO_2 et NO_x (0-200 ppb) afin de mieux appréhender les périodes durant lesquelles le site est sous influence anthropique (combustion de carburants fossiles, échappements de véhicules).

Station ATMO (A2) - Dans la station Port-Est, un TEOM-FDMS (1405-F, Thermo Fischer Scientific) a été utilisé pour mesurer la concentration massique totale en PM_1 . Cette mesure peut être utilisée afin de vérifier le bouclage massique des PM_1 avec les mesures de l'ACSM et de l'aéthalomètre (voir chapitre 4). Les analyseurs d' O_3 (O342M, Environnement SA) et de CO (APMA-370, HORIBA) ont aussi été installés dans la station. Ils ont été étalonnés en début et fin de campagne. La mesure d'ozone procure une information sur l'activité photochimique de l'atmosphère et la mesure de CO est utilisée comme traceur de combustion.

Le chapitre 3 présente la caractérisation métrologique du PTR-ToFMS utilisé lors de la campagne d'observations intensive. Les résultats de la campagne d'observations longue sont présentés dans les chapitres 4 et 5. Des résultats préliminaires de la campagne d'observations intensive sont aussi présentés dans le chapitre 4.

Chapitre III

Caractérisation métrologique du PTR-ToFMS

3 Caractérisation métrologique du PTR-ToFMS

Les travaux présentés ci-dessous ont été menés afin de prendre en main le PTR-ToFMS, nouvellement acquis au département SAGE, et de mettre en place les procédures d'étalonnage et d'échantillonnage pour la campagne intensive décrite dans le chapitre 2. Les expériences ont porté sur la caractérisation du zéro de l'instrument, la détermination des coefficients de réponse pour 18 hydrocarbures et COV oxygénés, l'influence de l'humidité ambiante sur la mesure, et une évaluation des limites de détection.

Les instruments de type PTR-ToFMS reportés dans la littérature sont principalement commercialisés par la société IONICON alors que l'instrument utilisé dans ce travail a été récemment développé par la société KORE Technology Ltd. Les performances de ces outils en termes de sensibilité et de sélectivité pouvant dépendre de la conception interne du dispositif, ce travail a donc aussi eu pour but de vérifier que l'instrument KORE est similaire aux outils IONICON, et que les connaissances relatives à la technique PTR-ToFMS disponibles dans la littérature sont transposables sur ce nouveau dispositif.

3.1 Génération des gaz étalons

De façon similaire à la plupart des outils analytiques, un étalonnage fréquent est nécessaire afin de contrôler le bon fonctionnement du PTR-ToFMS et de fournir une quantification précise et juste des composés suivis.

Les gaz étalons ont été générés par une unité GCU (*Gas Calibration Unit*) commercialisée par la société IONIMED et présentée sur la Figure 3-1. Ce système permet de diluer un mélange étalon gazeux contenu dans un canister ou un cylindre pressurisé, tout en ajustant l'humidité relative du mélange dilué. Un canister fourni par la société IONIMED, contenant un mélange d'hydrocarbures et de COV oxygénés fabriqué par la société RESTEK, et deux cylindres de gaz fournis par la société PRAXAIR, l'un contenant des hydrocarbures et l'autre des COV oxygénés, ont été utilisés pour les étalonnages. Ces trois mélanges sont décrits dans le couplé au PTR-ToFMS (adapté à partir de (IONICON 2013)).

La masse exacte de l'ion détecté pour chaque COV est aussi reportée dans ce tableau. Par souci de clarté, seules les masses nominales seront citées dans le texte de ce chapitre.

Tableau 3-1 Caractéristiques des mélanges étalons de COV

Composés	Masse de l'ion détecté	Rapport de mélange (ppmv)		
		Canister COV (IONIMED/RESTEK)	Cylindre d'hydrocarbures (PRAXAIR)	Cylindre de COV oxygénés (PRAXAIR)
Méthanol	33,0340	1,05		2,15
Acétonitrile	42,0344	1,06	0,63	
Acétaldéhyde	45,0340	1,04		1,43
Acrylonitrile	54,0344		0,91	
Acroléine	57,0340	0,91		1,48
Acétone	59,0497	0,99		1,50
Sulfure de diméthyle	63,0268		1,14	
Isoprène	69,0704	0,94		
Crotonaldéhyde	71,0497	0,92		
Méthacroléine	71,0497			1,65
Méthyl-vinyl-cétone (MVK)	71,0497			1,54
Méthyl-ethyl-cétone (MEK)	73,0653	0,97		1,40
Benzène	79,0548	0,99	0,96	
2-Méthylfurane	83,0497			1,51
3-Méthyl-2-butèn-1-ol (MBO)	87,0810			0,60
Toluène	93,0704	0,93	0,91	
Styrène	105,0704		0,71	
o-Xylène	107,0861	0,97		
Ethylbenzène	107,0861		0,80	
*Chlorobenzène	113,0158/ 115,0128	0,98		
1, 2, 4-triméthylbenzène	121,1017		0,52	
** α -Pinène	137,1330 /81,0704	0,97	1,07	
*1,2-Dichlorobenzène	146,9768/ 148,9739/ 150,9709	1,04		
*1, 2, 4-Trichlorobenzène	180,9379/ 182,9349/ 184,9320	1,00		

* Isotopes détectés à différentes masses. Les masses sont calculées en considérant les isotopes ³⁵Cl et ³⁷Cl.

** La masse 81 (C₆H₈) est le fragment majeur de l'isoprène.

Il est intéressant de noter que les COV présents dans les mélanges du Tableau 3-1 sont des composés généralement mesurés en air ambiant, par PTR-ToFMS, sans aucun problème de sélectivité. Plusieurs mélanges contenant des espèces redondantes ont été utilisés dans le but de les comparer afin d'évaluer la qualité des étalons (section 3.3.5). L'incertitude élargie (2σ) pour les concentrations de chacune des espèces est dans la gamme 10-12%.

L'air ambiant est aspiré par une pompe interne au GCU à un débit de plusieurs litres par minute, afin d'être utilisé en tant que gaz de dilution. Une fraction de ce flux d'air est envoyée à l'intérieur d'un saturateur en eau, puis vers un hygromètre à point de rosée (DPM, *Dew Point Meter*), afin d'ajuster le taux d'humidité dans la gamme 25-95% d'humidité relative (HR) à température ambiante. Le débit d'air sortant du DPM est régulé par un contrôleur de débit massique et envoyé à l'intérieur d'un four catalytique contenant du platine chauffé à environ 350°C. Ce four catalytique permet d'oxyder complètement les COV en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau afin de générer un air zéro de bonne qualité. Il est également possible de contourner le saturateur en eau et le DPM, afin de générer de l'air zéro à une humidité proche de celle de l'air ambiant, ce qui s'avère utile pour réaliser le zéro de l'instrument lors des campagnes de mesures (sections 3.3.1 et 3.6).

Un faible débit du mélange étalon (1–20 SCCM, *Standard Cubic Centimeter per Minute*), contrôlé par un régulateur de débit massique, est mélangé avec l'air de dilution dont l'humidité relative et le débit ont été respectivement ajustés dans la gamme 25-95% et 500-2000 SCCM. La concentration des gaz étalons peut être variée en fonction du coefficient de dilution appliqué et est calculée à partir de l'équation (3-1). Les concentrations générées lors des expériences d'étalonnage ont été variées dans la gamme 0,2-13 ppbv.

$$[\text{COV}] = \frac{Q_{\text{COV}}}{Q_{\text{air}} + Q_{\text{COV}}} \times [\text{COV}_{\text{étalon}}] \quad (\text{Eq. 3-1})$$

où [COV] est la concentration d'un COV en sortie du GCU, Q_{COV} et Q_{air} les débits respectifs du gaz étalon et de l'air zéro, et $[\text{COV}_{\text{étalon}}]$ la concentration du COV dans le mélange étalon.

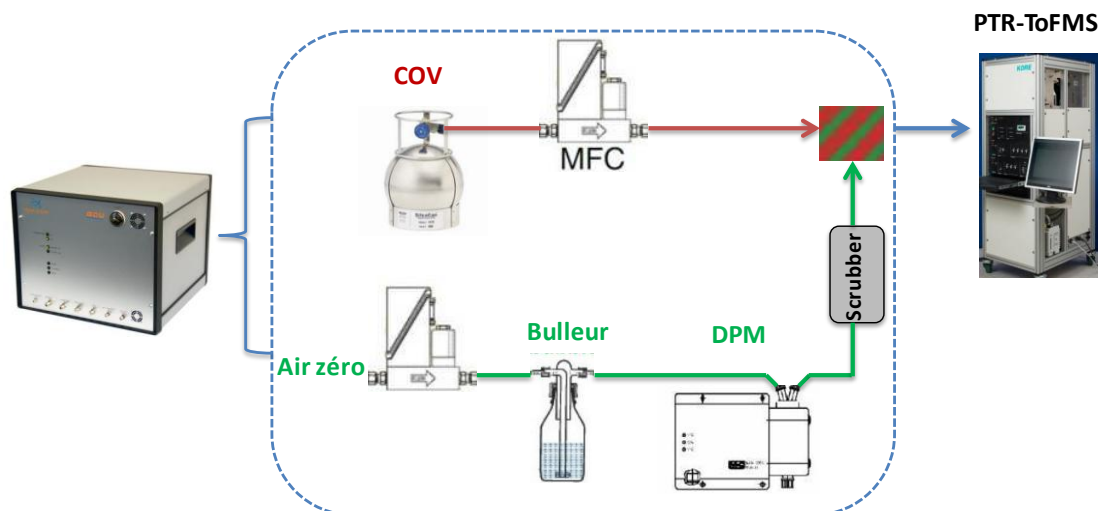


Figure 3-1 Schéma interne du GCU couplé au PTR-ToFMS (adapté à partir de (IONICON 2013))

Le dispositif PTR-ToFMS a également été caractérisé pour la mesure d'acides carboxyliques en air ambiant, en se focalisant sur les acides formique et acétique qui sont les plus abondants dans la troposphère. L'acide butyrique a également été testé afin d'inclure un acide carboxylique de masse moléculaire plus élevée dans cette étude. Les acides ont été générés à partir de tubes à perméation (Kin-Tek Inc.) thermostatés à $60 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Le four contenant les 3 tubes est balayé en continu par un débit d'air zéro sec D_1 ajusté à 128 mL/min. La concentration de chaque acide en sortie du four est dans la gamme 0,5-3,6 ppmv et est calculée à partir de l'équation 3-2 :

$$\chi = \frac{p \times V_M}{M \times D_1} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

où p est le taux de perméation en ng/min, V_M le volume molaire en m^3/mol , M la masse molaire en g/mol et D_1 le débit d'air zéro en L/min. La concentration χ de chaque acide est alors exprimée en ppmv.

Les caractéristiques des tubes à perméation fournies par le constructeur sont reportées dans le Tableau 3-2. Les taux de perméation de chaque tube ont été vérifiés par pesée sur une période de plusieurs semaines et sont aussi reportés dans le Tableau. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les valeurs certifiées par le constructeur.

Tableau 3-2: Caractéristiques des tubes à perméation contenant les acides carboxyliques

Acide	Taux de perméation certifié p (ng/min) / Température (°C)	Taux de perméation mesuré à 60°C (ng/min)	Modèle
Formique	886 / 60	838 ± 77	HRT-003.50-3038/60
Acétique	919 / 40	2867 ± 32	HRT-008.00-3039/40
Butyrique	216 / 60	221 ± 58	HRT-005.00-3073/60

Un schéma du dispositif utilisé pour générer des concentrations en acides carboxyliques dans la gamme 0,2-250 ppbv est présenté sur la Figure 3-2.

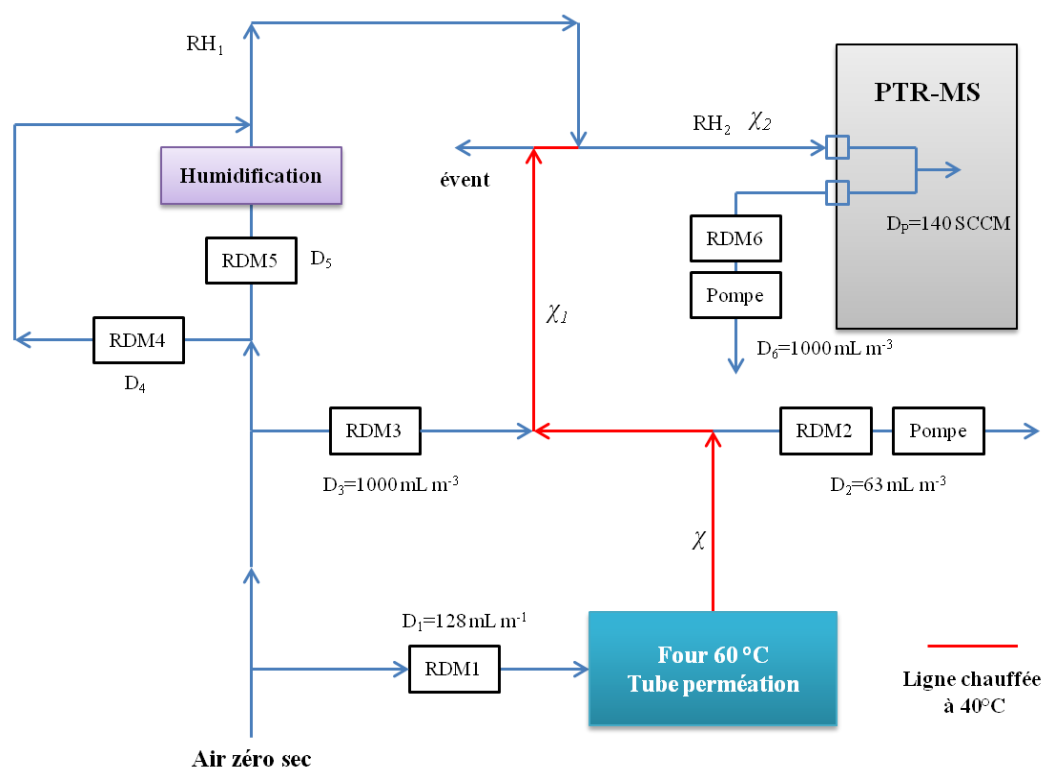


Figure 3-2 Schéma du système de génération des acides carboxyliques

Ce dispositif est composé de quatre régulateurs de débit massique (RDM, MKS) afin de réaliser deux étages de dilution. Un bulleur contenant de l'eau distillée a également été introduit dans le montage afin d'ajuster l'humidité relative du mélange étalon généré. Le RDM2 permet de réduire le débit de gaz, qui sera dilué en sortie du four en ajustant le débit

D_2 . Le débit D_1-D_2 est alors dilué avec un débit d'air zéro sec D_3 provenant du RDM3 et ajusté à 1 L/min. La concentration χ_1 de chaque acide exprimée en ppmv suite à ce premier étage de dilution peut être calculée à partir de l'équation 3-3 :

$$\chi_1 = \chi \frac{D_1 - D_2}{(D_1 - D_2) + D_3} \quad (\text{Eq. 3-3})$$

Un second étage de dilution composé des régulateurs de débit massique RDM4 et RDM5 (gamme 0-2 SLPM, *Standard Liter Per Minute*) et du bulleur permet de générer de l'air zéro humide afin de diluer le mélange étalon en entrée du PTRMS et d'ajuster l'humidité relative du mélange. Les concentrations en acides carboxyliques χ_2 exprimées en ppbv sont alors calculées à partir de l'équation 3-4 :

$$\chi_2 = \chi_1 \frac{(D_6 + D_{PTRMS}) - (D_4 + D_5)}{D_6 + D_{PTRMS}} \times 1000 \quad (\text{Eq. 3-4})$$

D_{PTRMS} et D_6 sont respectivement le débit d'échantillonnage du PTRMS (140-150 mL/min) et un débit de pompage additionnel permettant de réduire le temps de résidence du gaz étalon à l'intérieur de la ligne d'échantillonnage. L'humidité relative du mélange est calculée à partir des relations (Eq. 3-5) et (Eq. 3-6) en différents points du montage. Les débits D_4 et D_5 sont ajustés afin de varier RH_2 dans la gamme 0-80%.

$$RH_1 = \frac{D_5}{(D_4 + D_5)} \times 100\% \quad (\text{Eq. 3-5})$$

$$RH_2 = \frac{(D_4 + D_5)}{(D_6 + D_{PTRMS})} \times RH_1 \quad (\text{Eq. 3-6})$$

Les lignes du système de génération, en contact avec les acides, sont constituées de tubes ¼ pouces en PTFE, et sont chauffées à 40°C afin de minimiser les pertes aux parois. Une propagation quadratique des erreurs associées aux différents débits de gaz et aux taux de perméation des tubes indique que le système, présenté sur la Figure 3-2, permet de générer des concentrations en acides carboxyliques avec une incertitude élargie de 16%.

Les masses des ions détectés pour chaque acide, leurs affinités protoniques et les gammes de concentrations générées sont résumées dans le Tableau 3-3.

Tableau 3-3 Conditions d'étalonnage des acides carboxyliques

Acides	Masse de l'ion suivi pour quantification	Affinité protonique (kJ mol ⁻¹)	Concentration générée en sortie du four (γ ppmv)	Concentration générée en entrée du PTR-ToFMS (γ ₂ ppbv)
Formique	47,0133	741,4	3,6	1-100
Acétique	61,0290	783,2	2,9	2-260
Butyrique	89,0603	-	0,5	0,1-15

3.2 Conditions opératoires du PTR-ToFMS

L'outil utilisé dans ce travail est un instrument de seconde génération commercialisé par la société KORE Technology Ltd. (UK), et acquis par le département SAGE en mars 2012. Les conditions opératoires utilisées pour l'ensemble des mesures présentées ci-dessous sont reportées dans le Tableau 3-4.

Tableau 3-4 Conditions opératoires du PTR-ToFMS

Pression à l'intérieur du spectromètre de masse lors de l'échantillonnage d'air ambiant	1,2×10 ⁻⁷ mbar
Pression dans la source d'ions (GD)	1,450 ± 0,001 mbar
Pression dans le réacteur d'échantillonnage	1,330 ± 0,004 mbar
Tension appliquée aux bornes du réacteur d'échantillonnage	400 V
Température du réacteur d'échantillonnage	40 °C
E/N	136 Td
i(H ₃ O ⁺) ; m21 / m19	300 cps ; 150000 cps
i(H ₃ O ⁺ .H ₂ O) ; m39 / m37	< 150 cps ; 37500 cps
i(O ₂ ⁺) ; m34 / m32	< 15 cps ; 3700 cps
Temps d'acquisition	1-10 min (variable selon l'expérience)
Débit d'échantillonnage	140 ± 2 mL/min

Les pressions de travail de la source d'ions et du réacteur d'échantillonnage ont été choisies afin de générer le signal d'ions H₃O⁺ le plus élevé, tout en minimisant la formation des ions NO⁺ et O₂⁺. En effet, comme indiqué dans le chapitre 2, ces derniers conduisent à une ionisation des COV par transfert de charges et complexifient les spectres de masse. Une pression de travail de 1,33 mbar à l'intérieur du réacteur d'échantillonnage et une différence

de pression de 0,12 mbar entre le réacteur et la source d'ions permettent de réduire l'abondance relative en O_2^+ et NO^+ en dessous de 5%. Cette valeur limite est généralement utilisée par la plupart des utilisateurs de PTR-MS. La pression de travail choisie conduit à un débit d'échantillonnage d'environ 140 mL/min. En effet, le débit d'échantillonnage dépend de la pression dans le réacteur, et peut être calculé à partir de la relation linéaire présentée sur la Figure 3-3, obtenue en mesurant le débit d'échantillonnage (débitmètre BIOS, Definer 220) à différentes pressions à l'intérieur du réacteur.

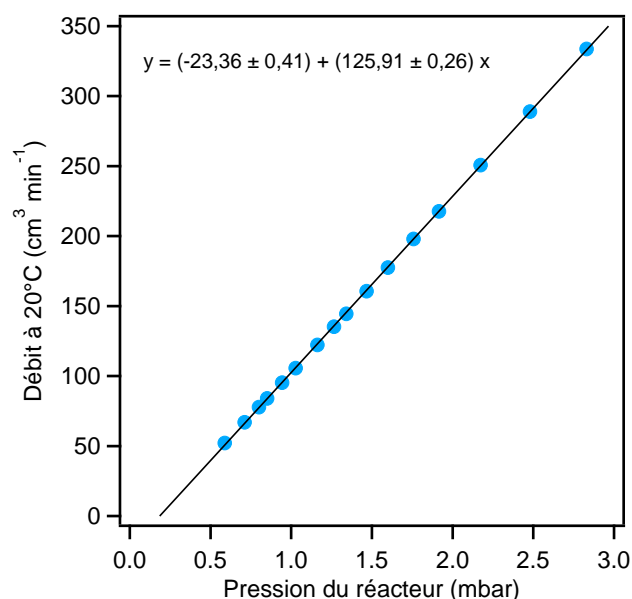


Figure 3-3 Etalonnage du débit d'échantillonnage du PTR-ToFMS en fonction de la pression à l'intérieur du réacteur (température du réacteur ajustée à 40°C)

Les valeurs de la température et de la tension appliquées au réacteur ont été choisies afin de réduire la formation des clusters d'eau ($H_3O^+(H_2O)$ et $H_3O^+(H_2O)_2$) et de minimiser la fragmentation des ions parents. Les signaux bruts obtenus aux masses m21 ($\times 500$), m39 ($\times 250$) et m55, caractéristiques des ions H_3O^+ , $H_3O^+(H_2O)$ et $H_3O^+(H_2O)_2$, sont présentés sur la Figure 3-4 pour différentes valeurs de E/N . L'humidité de l'air zéro a été ajustée à 50% lors de ces expériences. Cette figure montre clairement que l'abondance des clusters ioniques décroît fortement avec une augmentation de E/N .

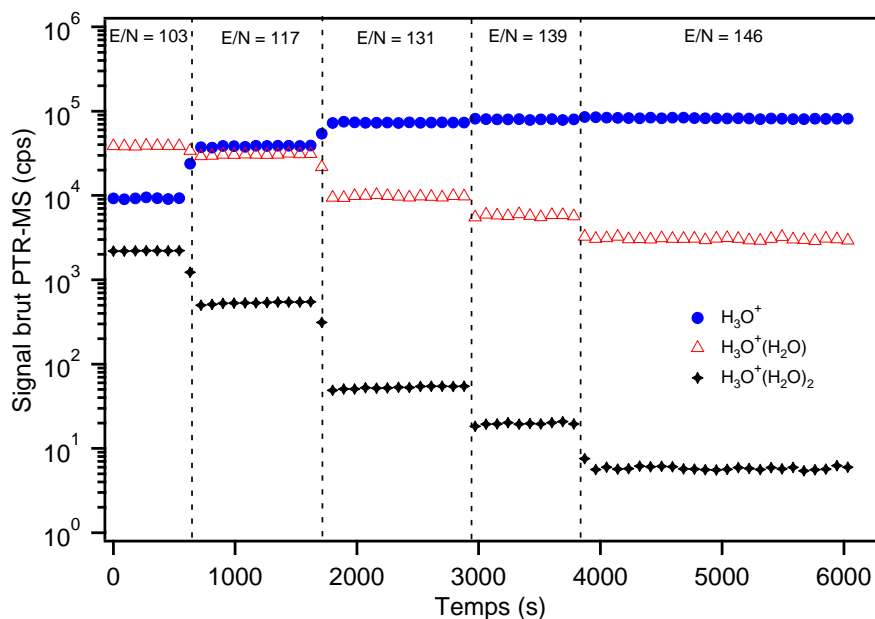
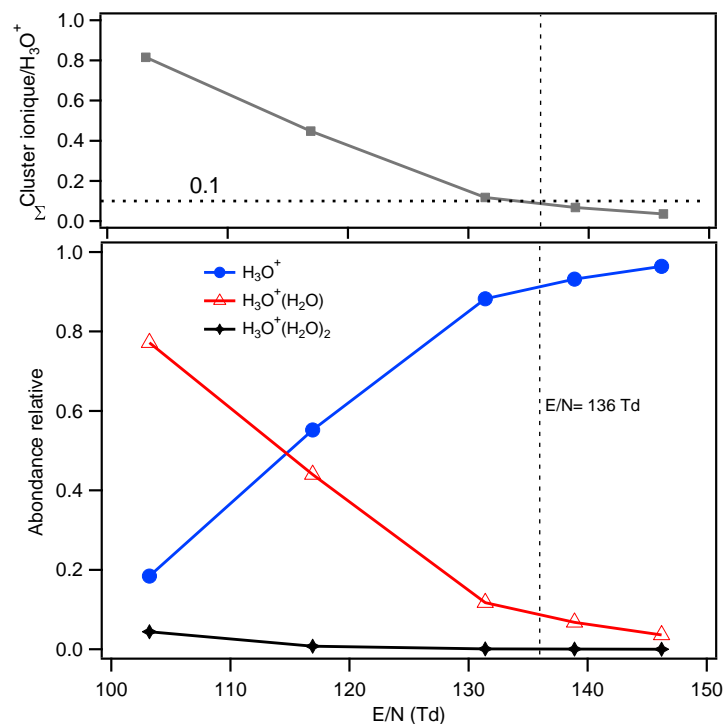
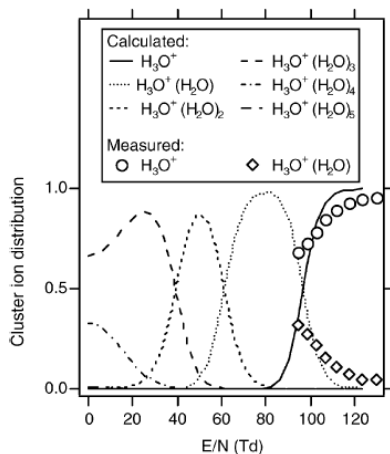


Figure 3-4 Signaux observés pour H_3O^+ ($m_{21} \times 500$), $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ ($m_{39} \times 250$) et $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ (m_{55}) à différentes valeurs de E/N lors de l'échantillonnage d'air zéro à 50% d'humidité relative ($\approx 20^\circ\text{C}$)

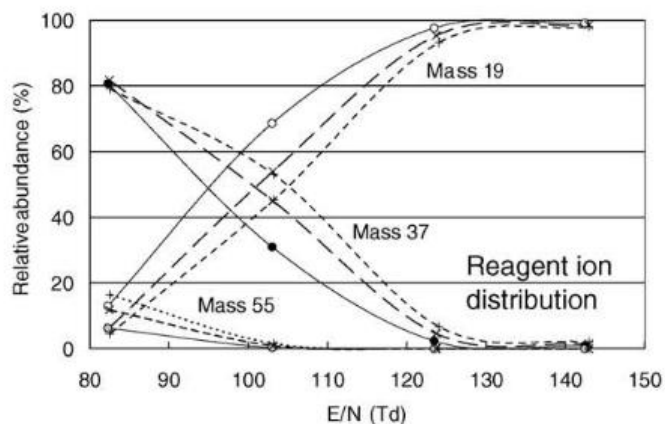
La Figure 3-5a présente l'abondance de ces ions à différentes valeurs de E/N , calculée sur la base des signaux observés, non corrigés de la transmission des ions dans le spectromètre de masse. Une valeur E/N de 136 Td a été choisie afin de minimiser l'abondance des ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ en dessous de 10% pour une humidité relative de 50% à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$). Quelques études réalisées avec des PTR-MS IONICON (Figure 3-5b et c) indiquent des résultats similaires pour des valeurs E/N comprises entre 120 et 140 Td.



(a)



(b)



(c)

Figure 3-5 Distribution des ions H_3O^+ , $H_3O^+(H_2O)$, $H_3O^+(H_2O)_2$ avec E/N : (a) cette étude, (b) (de Gouw et al. 2003a), (c) (Tani et al. 2004)

La Figure 3-6a montre la distribution des ions H_3O^+ et $H_3O^+(H_2O)_n$ ($n = 1, 2$) avec l'humidité relative pour une valeur de E/N fixée à 136 Td. Les ions H_3O^+ diminuent et le cluster $H_3O^+(H_2O)$ augmente significativement avec l'humidité de l'air échantillonné pour atteindre une contribution maximale d'environ 15% à 80% d'humidité relative ($\approx 20^\circ\text{C}$). Un comportement similaire a été observé pour les outils IONICON (Figure 3-6b). L'humidité des échantillons est donc un facteur très important à prendre en compte lors de la mesure car la variabilité observée dans la distribution des ions H_3O^+ et $H_3O^+(H_2O)_n$ peut potentiellement

influencer la réponse de l'instrument. L'impact de l'humidité relative sur l'étalonnage du PTR-ToFMS est discuté dans la section 3.2.1.

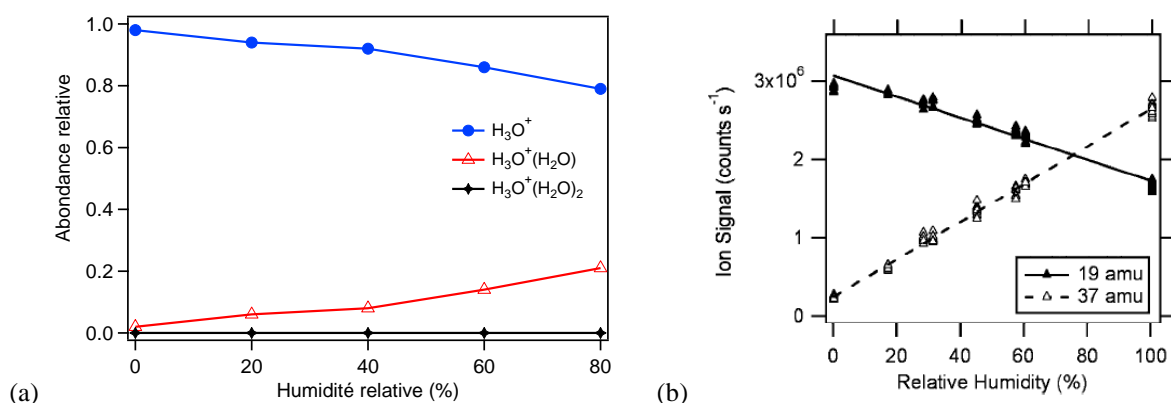


Figure 3-6 Variation des signaux des ions H_3O^+ , $H_3O^+(H_2O)$, $H_3O^+(H_2O)_2$ et O_2^+ avec HR : (a) cette étude ($E/N= 136$ Td) (b) (de Gouw and Warneke 2007) ($E/N= 120$ Td)

Il est intéressant de noter que la distribution observée sur la figure 3-6(a) peut être mise à profit afin de suivre l'humidité de l'air dans le réacteur d'échantillonnage. La Figure 3-7 montre que le ratio $i(H_3O^+(H_2O))/i(H_3O^+)$ croît linéairement avec l'humidité relative de l'échantillon sur une gamme variant de 35 à 95% ($T=20^\circ C$ et $E/N= 136$ Td). Ce ratio peut donc être utilisé comme un proxy du niveau d'humidité dans le réacteur.

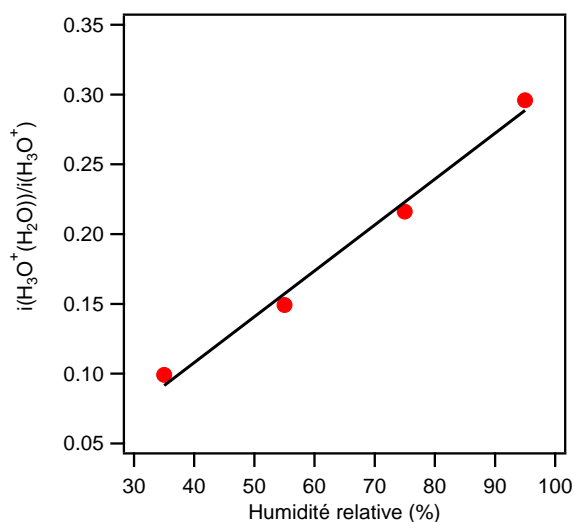
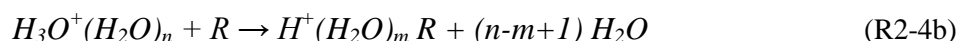
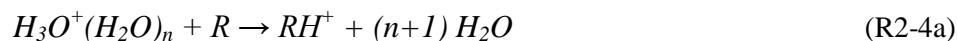
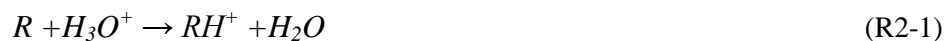


Figure 3-7 Dépendance du ratio $i(H_3O^+(H_2O))/i(H_3O^+)$ avec l'humidité relative de l'air échantillonné

3.3 Etalonnage du PTR-ToFMS

Comme indiqué précédemment, l'ionisation d'un composé **R** dans le réacteur d'échantillonnage implique des réactions de transfert de protons (R2-1 et R2-4a) et de ligands (R2-4b) :



La quantification d'un composé **R** nécessite de suivre les masses suivantes :

- le signal relatif à l'ion $H_3^{18}O^+$ à la masse $m/z = 21,0226$. La masse $m/z = 19,0184$, caractéristique de l'ion $H_3^{16}O^+$, n'est pas suivie car la concentration élevée en ions $H_3^{16}O^+$ conduit à une saturation du signal à cette masse. Le signal à la masse 19,0184, $i(H_3O^+)$, est recalculé en tenant compte du rapport isotopique $m19/m21$, égal à 500.
- le signal relatif au cluster ionique $H_3^{18}O^+(H_2O)$ à la masse $m/z = 39,0332$. Le signal à la masse $m/z = 37,0290$, caractéristique du cluster ionique $H_3^{16}O^+(H_2O)$ et noté $i(H_3O^+.H_2O)$, qui présente les mêmes inconvénients que le signal à la masse 19, est calculé à partir du rapport isotopique $m37/m39$ égal à 250.
- Le signal de l'ion RH^+ à la masse $(m/z + 1)$ caractéristique du composé **R**. Comme indiqué précédemment dans le chapitre 2, le signal à cette masse est mesuré en échantillonnant successivement de l'air ambiant, $i(RH^+)_{ambiant}$, et de l'air zéro généré à la même humidité relative que l'air ambiant, $i(RH^+)_{zéro}$. Le signal provenant de la détection de RH^+ est calculé par soustraction : $i(RH^+) = i(RH^+)_{ambiant} - i(RH^+)_{zéro}$.

Afin de s'affranchir d'une dérive de la source d'ions lors du fonctionnement du PTR-ToFMS, $i(RH^+)$ est normalisé en utilisant les signaux des ions donneurs $i(H_3O^+)$ et $i(H_3O^+(H_2O))$. Comme indiqué dans le chapitre 2, un facteur de correction X_R est introduit dans la normalisation, afin d'éliminer l'impact de l'humidité ambiante sur la réponse instrumentale. Le facteur X_R doit être déterminé expérimentalement pour chaque composé lors de l'étalonnage.

$$i(RH^+)_{norm} = \frac{i(RH^+)}{i(H_3O^+) + X_R \times i(H_3O^+(H_2O))} \times 10^6 \quad (Eq.2-15)$$

$i(RH^+)$ est normalisé à 10^6 cps d'ions donneurs dans la littérature, car il est courant d'observer plusieurs millions de coups par seconde d'ions H_3O^+ à m/z 19 avec les instruments commercialisés par la société IONICON. Cependant, l'instrument KORE utilisé dans ce travail ne permet pas d'obtenir plus de 150 000 cps d'ions H_3O^+ et le facteur 10^6 de l'équation (2-15) est donc remplacé par 150 000 dans ce travail, afin de reporter des coefficients de réponse normalisés reflétant la sensibilité réelle du dispositif. Cependant, une normalisation à 10^6 cps d'ions donneurs sera aussi calculée en parallèle, afin de comparer les performances de la détection par spectrométrie de masse de cet instrument à celles des outils IONICON.

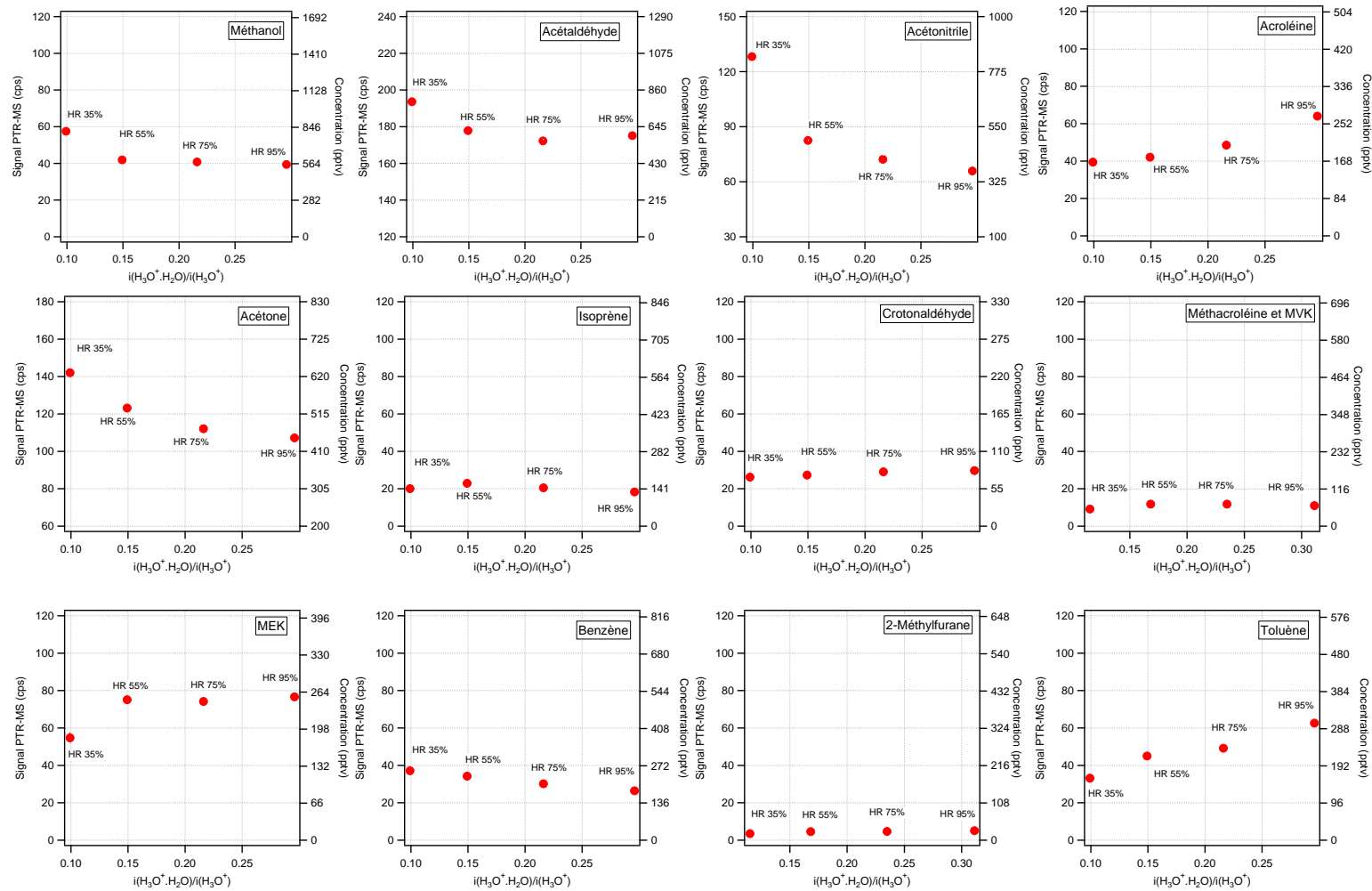
Le coefficient de réponse normalisé (ncps/ppb) est obtenu en réarrangeant l'équation (2-13), c'est-à-dire en divisant le signal mesuré, $i(RH^+)_{norm}$ (ncps), par la fraction molaire du gaz étalon, χ_R (ppb) :

$$S(RH^+)_{norm} = \frac{i(RH^+)_{norm}}{\chi_R} \quad (\text{Eq.3-1})$$

3.3.1 Dépendance des bruits de fond avec l'humidité

Dans la suite de ce document, nous définissons le bruit de fond à la masse de détection d'un COV donné comme étant le signal mesuré lorsque l'instrument échantillonne de l'air zéro. Comme indiqué au-dessus, le GCU (Figure 3-1) peut être utilisé pour générer de l'air zéro à différentes humidités relatives. Des expériences ont été conduites afin d'étudier la dépendance en humidité du bruit de fond pour les COV et acides présentés dans les tableaux 3-1 et 3-3, en ajustant l'humidité relative de l'air zéro à 35%, 55%, 75% et 95% ($\approx 20^\circ\text{C}$). La résolution temporelle du PTR-ToFMS a été ajustée à 1 min.

La Figure 3-8 présente le bruit de fond mesuré pour l'ensemble des COV testés et leur dépendance avec le ratio $i(H_3O^+(H_2O))/i(H_3O^+)$. L'intervalle de l'axe vertical de gauche a été fixée à 120 cps pour tous les composés (sauf les acides) afin d'intercomparer les amplitudes de variation.



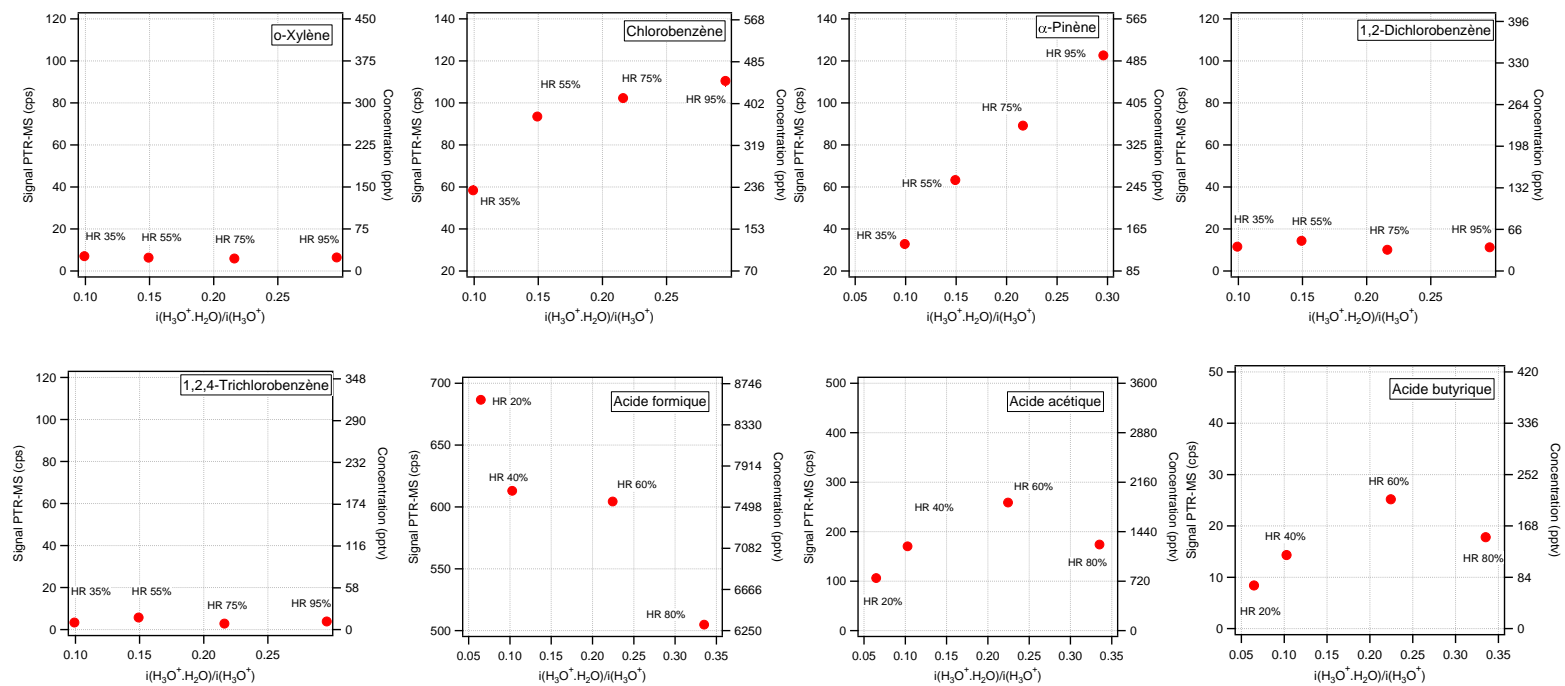


Figure 3-8 Impact de l'humidité sur le bruit de fond détecté aux masses des COV et acides ciblés

Comme indiqué précédemment, ce ratio est proportionnel au niveau d'humidité dans le réacteur d'échantillonnage, et peut être utilisé comme un proxy de la concentration en eau de l'échantillon analysé. Il est intéressant de noter que certains bruits de fond ne présentent pas de dépendance significative avec l'humidité sur une gamme représentative de l'air ambiant (35-95%), notamment les masses m69 (isoprène), m71 (méthacroléine et méthylvinylcétone), m83 (méthylfurane), m107 (C8-aromatiques), m147 (1,2-dichlorobenzène) et m181 (1,2,4-trichlorobenzène). Cependant, cette figure montre que les bruits de fond observés aux autres masses investiguées dépendent fortement de l'humidité, et que le signal peut varier de plus d'un facteur 2 (augmentation ou diminution selon l'espèce). Par exemple, la décroissance observée pour le méthanol peut être due à une contribution significative des ions $^{16}\text{O}^{17}\text{O}^+$ au signal de la masse m33, car l'abondance de ces ions décroît avec l'humidité (O_2^+ réagit lentement avec l'eau) (Good et al. 1970). Pour le toluène, une augmentation du bruit de fond avec l'humidité à la masse m93 pourrait être due à une désorption plus importante des impuretés présentes sur les parois des lignes d'échantillonnage et des connexions internes du PTR-ToFMS lorsque l'humidité est plus élevée (de Gouw and Warneke 2007). Néanmoins, quel que soit le processus responsable de la variation du bruit de fond, il apparaît nécessaire de le mesurer périodiquement aux différentes masses suivies lors des campagnes de mesures afin de calculer correctement $i(\text{RH}^+) = i(\text{RH}^+)_{\text{ambient}} - i(\text{RH}^+)_{\text{zéro}}$. Ces résultats indiquent aussi que le bruit de fond doit être mesuré à la même humidité que l'air ambiant. En effet, si le zéro est effectué à une humidité relative constante, par exemple à 50%, l'erreur sur la soustraction du bruit de fond peut engendrer un biais de plusieurs centaines de ppt selon le composé (voir axe vertical de droite sur la Figure 3-8 où le bruit de fond a été converti en concentration à partir des coefficients de réponse déterminés en section 3.3.2).

La mesure des bruits de fond sur le terrain est effectuée en passant l'air ambiant dans le four catalytique du GCU. La fréquence de mesure des bruits de fond doit être déterminée sur site en fonction des variations d'humidité ambiante (vitesse et amplitude de variations). L'utilisation du PTR-ToFMS lors de campagnes réalisées en dehors de cette thèse a montré qu'une mesure horaire des bruits de fond conduisait à une différence entre deux bruits de fond successifs inférieure à la limite de détection de l'instrument (section 3.5) pour l'ensemble des composés suivis.

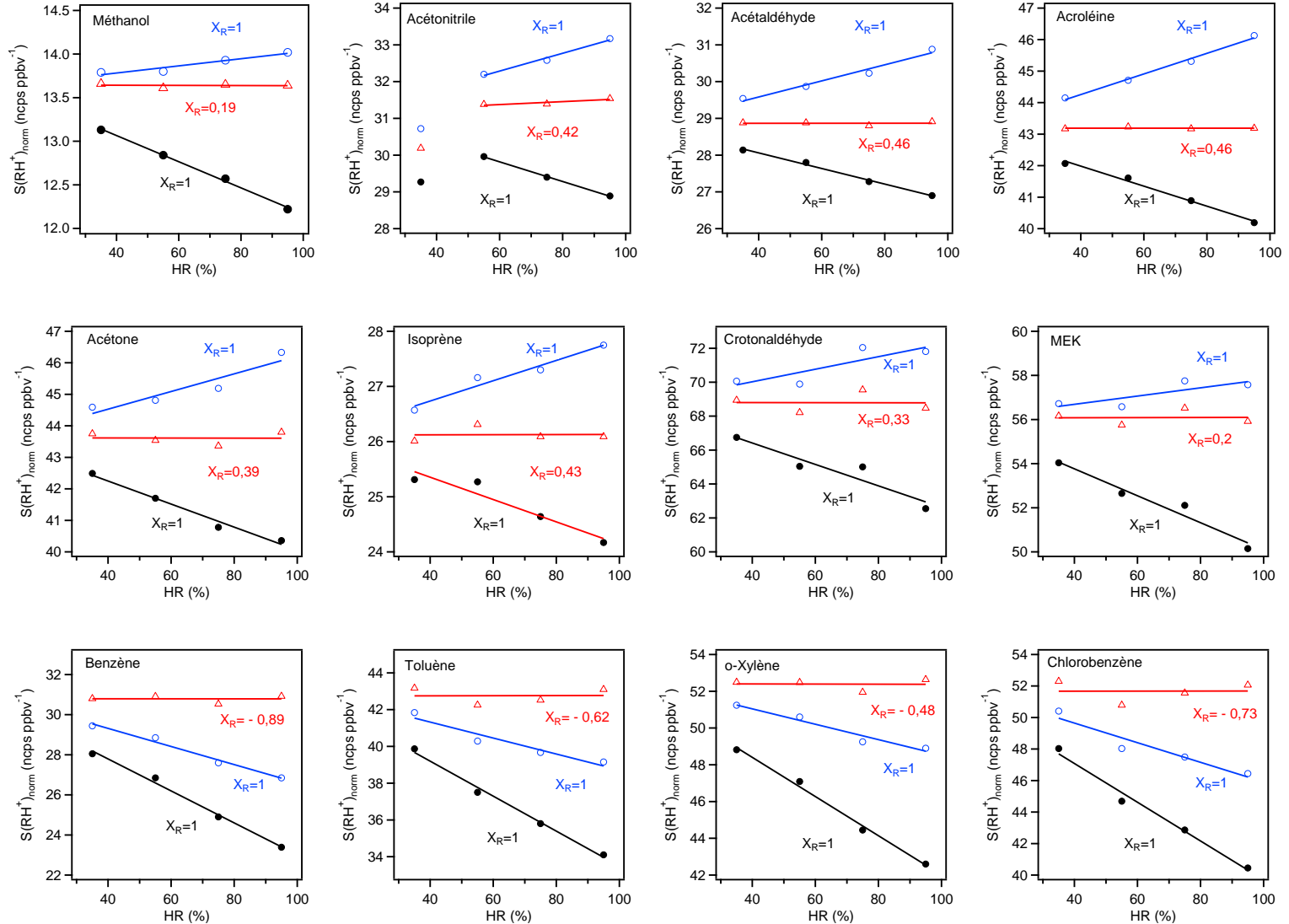
3.3.2 Dépendance des coefficients de réponse avec l'humidité

Des étalonnages ont été effectués à des humidités relatives de 35, 55, 75 et 95% (20°C) pour les COV générés avec le GCU et à des humidités relatives de 20, 40, 60 et 80% (20°C) pour les acides carboxyliques. L'humidité relative a été variée en gardant les concentrations de COV constantes dans la gamme 6-7 ppbv.

Comme indiqué dans l'équation (2-15), les signaux des COV ionisés, $i(RH^+)$, sont normalisés par les signaux de l'ion H_3O^+ et du cluster ionique $H_3O^+(H_2O)$. Le coefficient de réponse de chaque COV est ensuite calculé à partir de l'équation (2-16). La Figure 3-9 présente les variations des coefficients de réponse avec l'humidité lorsque $i(RH^+)$ est normalisé en utilisant un X_R ajusté à (i) zéro, (ii) une valeur unitaire et (iii) une valeur qui permet d'éliminer la dépendance avec l'humidité. Les valeurs X_R égales à zéro et à l'unité représentent le type de normalisation utilisée dans la littérature (Steinbacher et al. 2004, Tani et al. 2004, Taipale et al. 2008).

Si le facteur X_R est ajusté à zéro, c'est-à-dire que seul le signal de l'ion H_3O^+ est utilisé pour normaliser $i(RH^+)$, une dépendance positive de $S(RH^+)_{norm}$ avec l'humidité est observée pour la plupart des COV, à l'exception des composés aromatiques et des acides carboxyliques. Cette dépendance peut être due à une ionisation significative du COV par $H_3O^+(H_2O)$ comme indiqué en R2-4a et R2-4b (Warneke et al. 2001). Par contre, si le facteur X_R est ajusté à une valeur de 1, c'est-à-dire que la normalisation appliquée considère la somme des signaux de H_3O^+ et $H_3O^+(H_2O)$, on observe alors une dépendance négative avec l'humidité. Ce comportement suggère que les vitesses de réaction entre le COV et les deux ions donneurs sont différentes. Cependant, il est important de noter que le facteur X_R ne représente pas le rapport des constantes de vitesse k_{2-4a}/k_{2-4b} car le signal $i(H_3O^+(H_2O))$ n'est pas corrigé de sa transmission relative par rapport à H_3O^+ . Un ajustement de la valeur de X_R entre 0 et 1 permet généralement d'éliminer la dépendance avec l'humidité.

Pour les composés aromatiques et les acides carboxyliques, une valeur négative de X_R est nécessaire pour éliminer la dépendance avec l'humidité. En effet, la Figure 3-9 montre qu'une normalisation avec l'ion H_3O^+ seul conduit déjà à une dépendance négative avec l'humidité et qu'une valeur positive de X_R amplifiera cette dépendance.



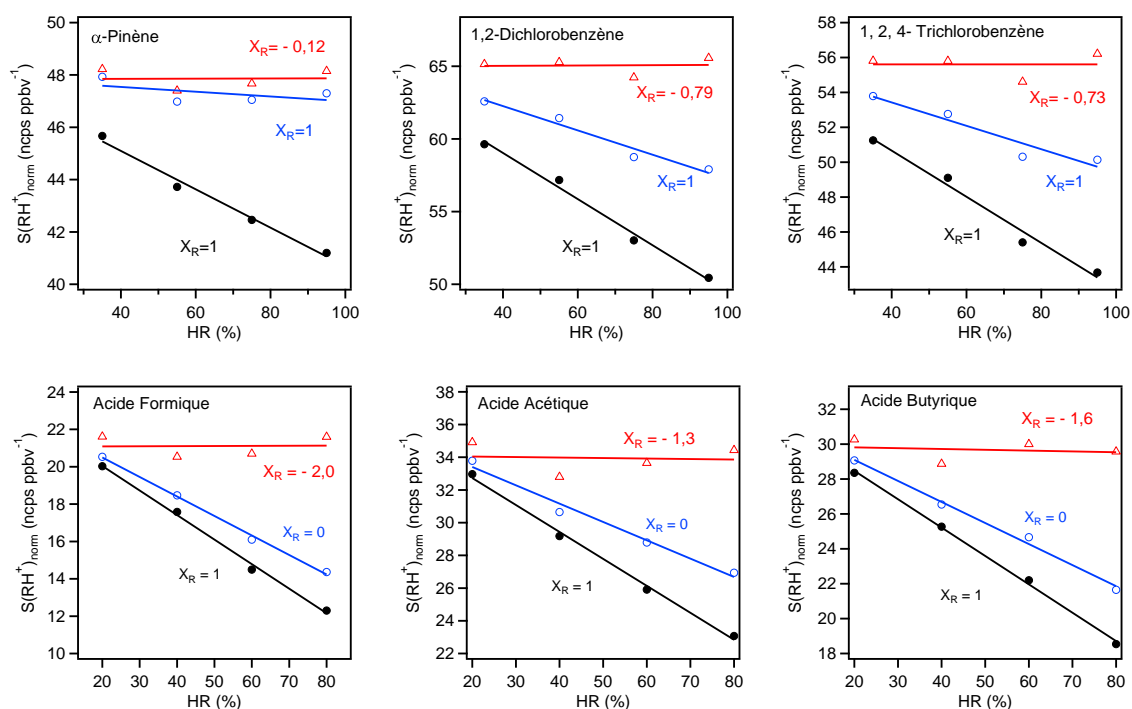


Figure 3-9 Déterminations de X_R pour les 15 COV de l'étalon IONIMED et les 3 acides carboxyliques

Le Tableau 3-5 reporte les déterminations de X_R pour les 15 COV de l'étalon IONIMED et les 3 acides carboxyliques. Les valeurs observées varient entre -2 et +0,46 et semblent augmenter avec l'affinité protonique du COV pour les valeurs positives de X_R , ce qui est cohérent avec une ionisation des COV par $H_3O^+(H_2O)$. Si nous comparons ces déterminations avec les valeurs publiées dans la littérature pour un PTR-MS équipé d'un spectromètre de masse quadripolaire (de Gouw et al. 2003b, de Gouw and Warneke 2007), nous observons des valeurs proches pour l'acétonitrile, l'isoprène et l'acétaldéhyde. Par contre, des écarts importants sont observés pour les autres composés, avec des valeurs plus faibles dans ce travail. Ce résultat suggère que la dépendance de la réponse avec l'humidité est propre à chaque dispositif et que les valeurs de X_R doivent être déterminées expérimentalement pour chaque instrument.

Tableau 3-5 : Déterminations de X_R pour les COV de l'étalon IONIMED et les 3 acides carboxyliques

Masse	COV	Affinité protonique (Kcal/mol)	X_R ce travail	X_R autres études*	Coefficients de réponse normalisés (ncps ppbv ⁻¹)	
					pour 150 000 cps H ₃ O ⁺	pour 10 ⁶ cps H ₃ O ⁺
45	Acétaldéhyde	183,7	0,46	0,48	4,3	28,9
57	Acroléine		0,46		6,5	43,2
69	Isoprène	198,9	0,43	0,5	3,9	26,2
42	Acétonitrile	186,2	0,42	0,54	4,7	31,3
59	Acétone	194,1	0,39	0,58	6,5	43,6
71	Crotonaldéhyde		0,33		10,3	68,5
73	MEK	197,7	0,2		8,4	55,9
33	Méthanol	180,3	0,19	0,38	2,0	13,6
137/ 81	α -Pinène	186,2	-0,12	0,5	7,2	47,9
107	o-Xylène	214,8	-0,48		7,9	52,4
93	Toluène	187,4	-0,62	0,1	6,4	42,5
113/115	Chlorobenzène	180,3	-0,73		7,2	49,7
181/183/ 185/187	1, 2, 4- Trichlorobenzène		-0,73		8,4	55,7
147/149/ 151	1,2- Dichlorobenzène	183,7	-0,79		9,8	65,1
79	Benzène	179,3	-0,89	-0,2	4,6	30,8
61	Acide acétique	187,2	-1,3		3,2	21,1
47	Acide butyrique	-	-1,6		5,1	34,0
89	Acide formique	177,2	-2,0		4,5	29,7

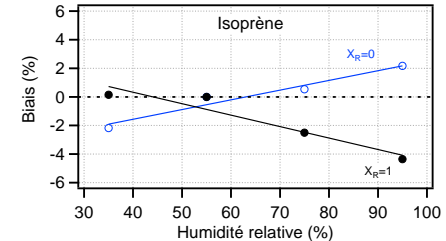
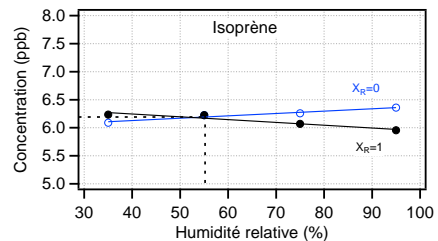
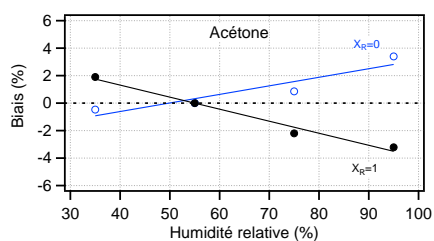
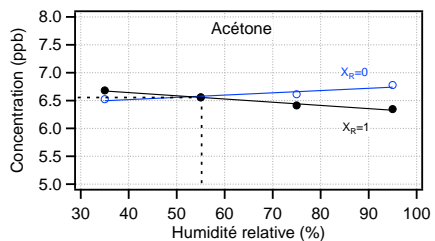
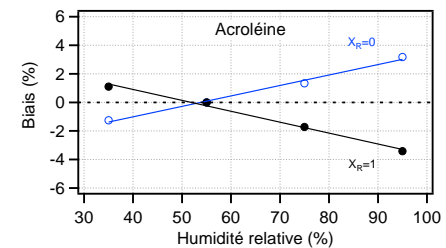
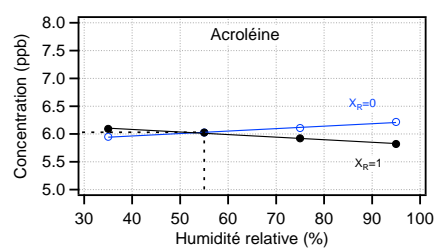
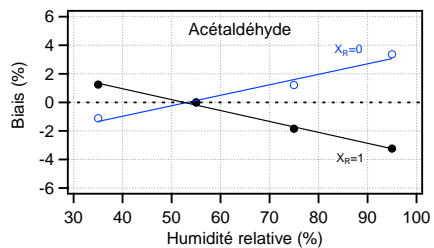
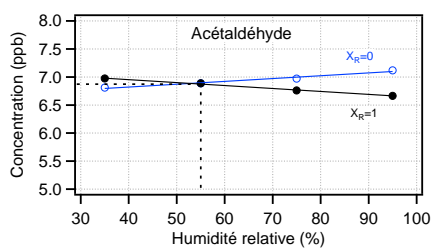
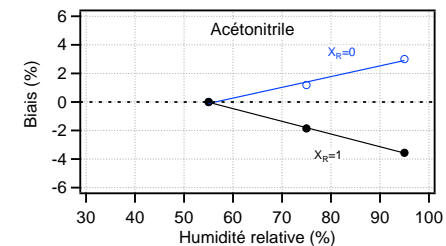
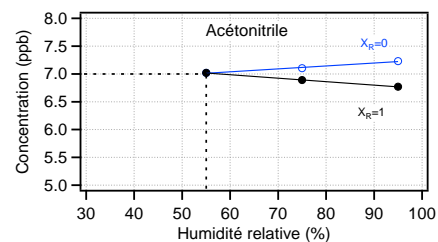
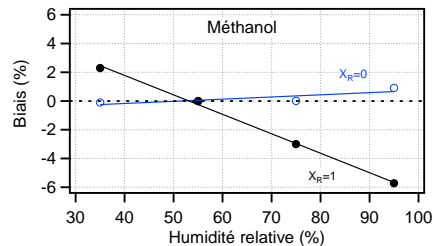
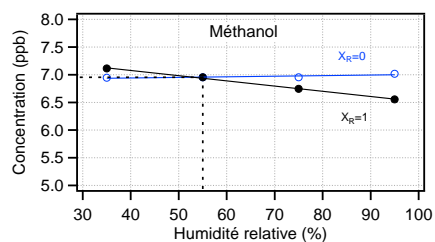
*Références : de Gouw, Goldan et al. (2003) ; de Gouw and Warneke (2007)

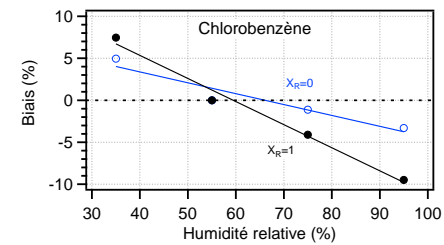
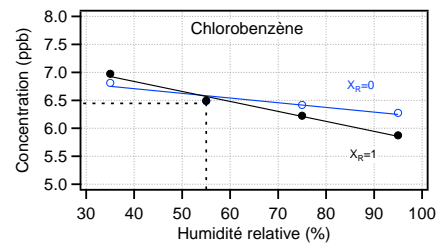
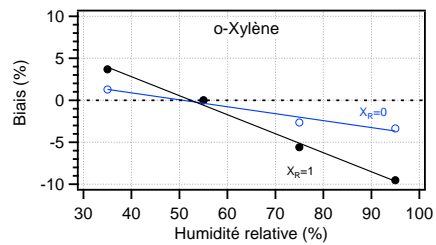
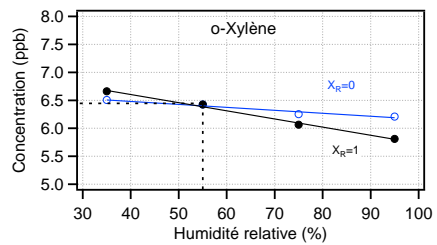
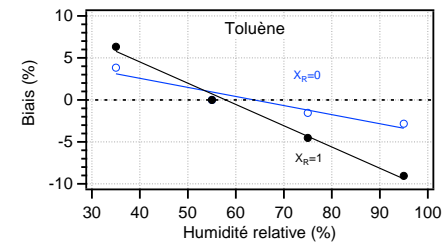
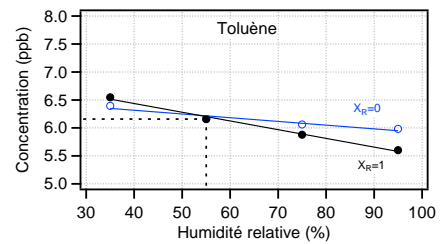
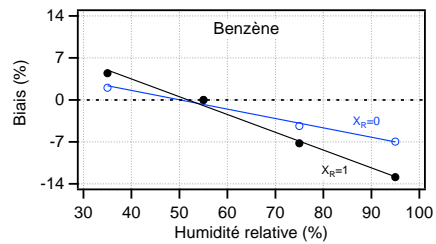
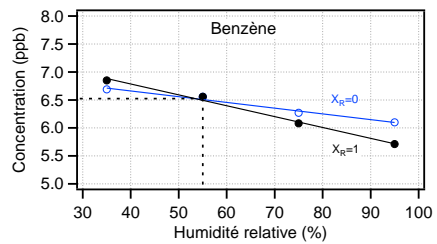
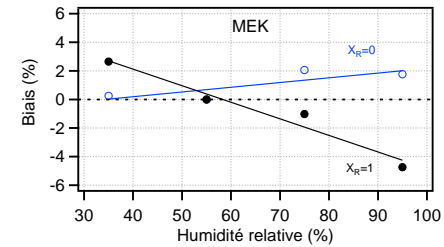
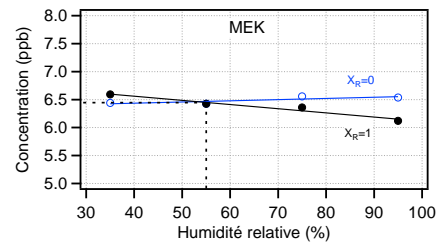
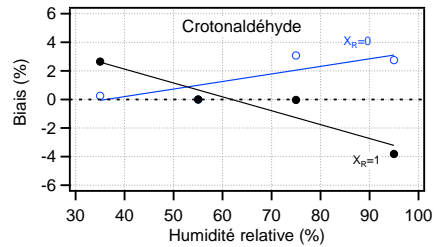
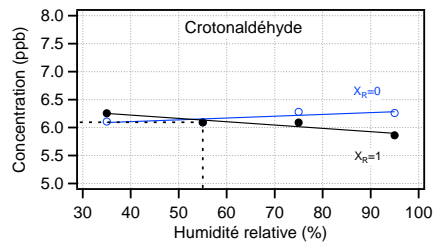
L'obtention de valeurs négatives de X_R est plus difficile à expliquer. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées :

- (1) Si l'affinité protonique du COV est légèrement supérieure à celle de l'eau (jusqu'à quelques dizaines de kJ mol⁻¹), la réaction de transfert de proton est réversible et la réaction inverse est favorisée par une augmentation de l'humidité de l'échantillon. Ce phénomène a été observé (Hansel et al. 1997) pour le formaldéhyde (AP = 713 KJ mol⁻¹) mais ne concerne aucun des COV du Tableau 3-5 ;

- (2) Comme indiqué dans le chapitre 2, les signaux des ions H_3O^+ mesurés par le PTR-MS peuvent ne pas être représentatifs de l'abondance des ions H_3O^+ dans le réacteur d'échantillonnage car une fraction des clusters ioniques $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ peut se fragmenter en entrée du spectromètre de masse. Une valeur négative de X_R permet de corriger cet artefact. Ce phénomène est probablement la cause des valeurs négatives pour les composés aromatiques dans le Tableau 3-5 ;
- (3) L'ion parent RH^+ se fragmente et le taux de fragmentation augmente avec l'humidité de l'échantillon. Ce comportement atypique a été reporté pour les acides carboxyliques (Feilberg et al. 2010, Haase et al. 2012).

Afin d'estimer l'erreur qui serait introduite dans la mesure si la dépendance avec l'humidité n'était pas prise en compte, la sensibilité normalisée (avec $X_R = 0$ ou 1) à une humidité relative de 55% (40% pour les acides) a été utilisée pour calculer les concentrations qui seraient obtenues aux autres humidités relatives de 35, 75 et 95% (20, 60 et 80% pour les acides) (Figure 3-10) à partir des signaux mesurés lors des expériences d'étalonnage présentées sur la Figure 3-9. Sachant que la concentration des COV n'a pas changé lorsque l'humidité relative a été variée, il est alors possible de calculer le biais relatif qui serait observé (Figure 3-10) sur une gamme d'humidité représentative de l'air ambiant.





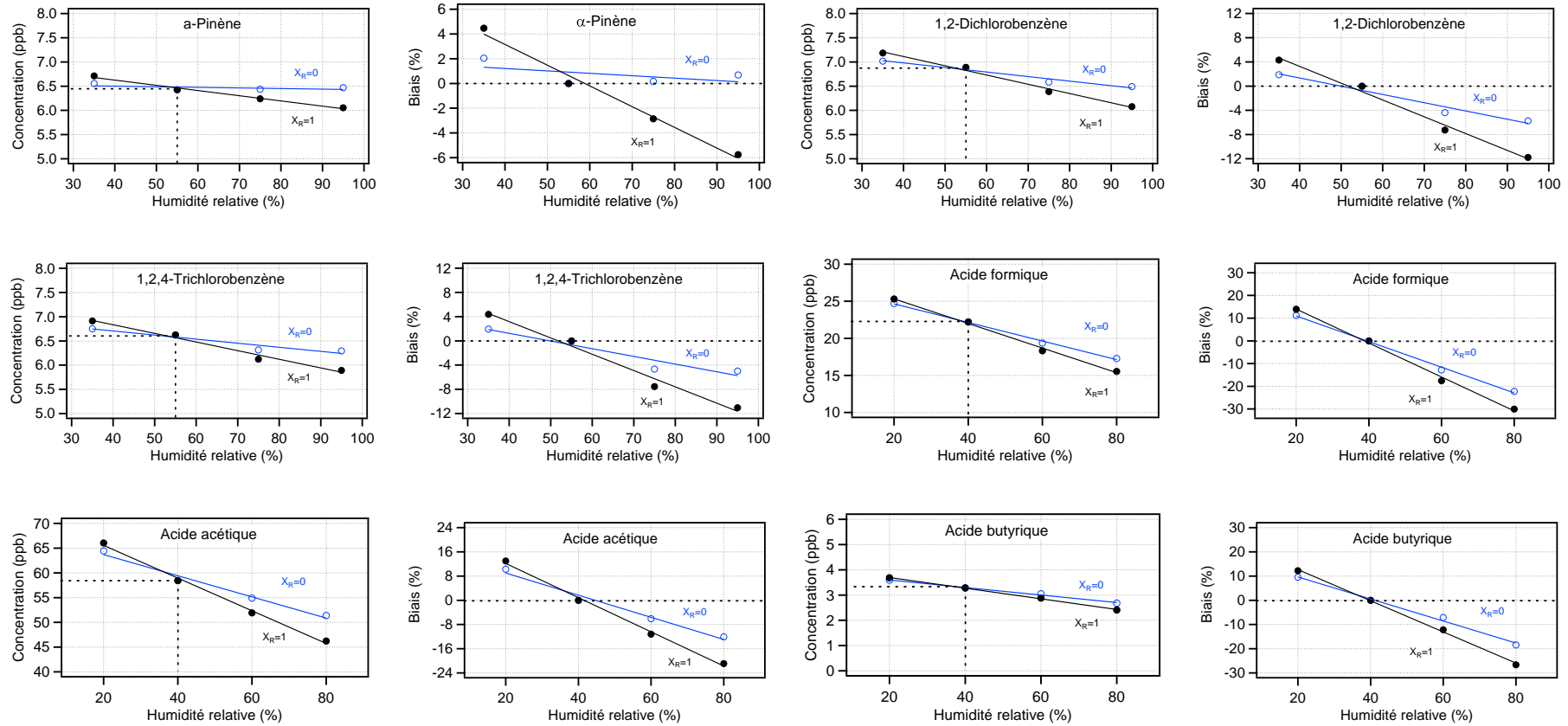


Figure 3-10 Variation de la concentration et des biais des COV en utilisant un facteur de réponse fixe à HR 55% (40% pour les acides)

La Figure 3-10 montre que pour la plupart des COV, ce biais varie de 0,5 à 6%. Par contre, celui-ci peut atteindre 10 à 14% pour les COV aromatiques et jusqu'à 30% pour les acides carboxyliques. Cette étude montre donc qu'il est important de prendre en compte l'influence de l'humidité pour la mesure des COV par PTR-MS en air ambiant.

3.3.3 Comparaison des coefficients de réponse obtenus à ceux reportés dans la littérature

Les coefficients de réponse reportés dans le Tableau 3-5 sont compris entre 2 et 10 ncps/ppb pour une normalisation à 150 000 coups d'ions donneurs, ce qui reflète la sensibilité réelle de notre dispositif. Lorsque les coefficients sont normalisés à 10^6 coups d'ions donneurs, les valeurs obtenues peuvent être comparées à celles publiées dans la littérature pour des instruments IONICON (Tableau 3-6). Les coefficients de réponse reportés dans la première colonne ont été déterminés dans cette étude. Les deuxième et troisième colonnes sont les valeurs reportées pour un PTR-QMS équipé d'un spectromètre de masse quadripolaire (IONICON) (de Gouw et al. 2003b, Warneke et al. 2003) et un PTR-ToFMS (IONICON) (Jordan et al. 2009). Ce tableau montre que les coefficients de réponse de la plupart des composés testés dans notre étude sont très proches des valeurs reportées dans la littérature (méthanol, acétone, isoprène, benzène, et toluène). Pour certains composés qui se fragmentent à l'intérieur du réacteur d'échantillonnage (α -pinène), le coefficient de réponse calculé à partir de la masse de l'ion parent est aussi proche des valeurs publiées dans la littérature. Ces résultats montrent que la chaîne de détection du PTR-ToFMS utilisé dans ce travail est aussi performante que celle utilisée sur les PTR-MS IONICON. Cependant, le niveau d'ions H_3O^+ introduits dans le réacteur d'échantillonnage est environ 6 à 7 fois plus faible que sur les dispositifs IONICON, ce qui se traduit par des coefficients de réponse non normalisés plus faibles, et par conséquent, des limites de détection plus élevées pour un même temps d'intégration.

Tableau 3-6 Intercomparaison de la sensibilité du PTR-ToFMS KORE avec celles reportées dans la littérature pour d'autres dispositifs IONICON

Masse	COV	Coefficient de réponse normalisé (ncps ppbv ⁻¹) (pour 10 ⁶ cps d'ions donneurs)			
		PTR-ToFMS (KORE)	^a PTR-QMS (IONICON)	^b PTR-QMS (IONICON)	^c PTR-ToFMS (IONICON)
33	Méthanol	13,6	15,9	23,6	
42	Acétonitrile	31,3	49,5	48,8	
45	Acétaldéhyde	28,9		26,6	
57	Acroléine	43,2			
59	Acétone	43,6	41,5	64	
69	Isoprène	26,2	25,8		
71	Crotonaldéhyde	68,5			
73	MEK	55,9			
79	Benzène	30,8	25,0	33,8	13
93	Toluène	42,5	35,0	45,4	18
107	o-Xylène	52,4	10,2		20
^d 113/115	Chlorobenzène	45,1 (38,9)			22
^e 137/ 81	α-Pinène	47,9 (28,0)	29		
^d 147/149/151	1,2-Dichlorobenzène	65,1 (37,2)			24
^d 181/183/185/187	1, 2, 4- Trichlorobenzène	55,7 (25,0)			26

^a (Warneke et al. 2003) ; ^b (de Gouw et al. 2003b) ; ^c (Jordan et al. 2009) ; ^d Coefficient de réponse calculé à partir de la somme des différents isotopes ; ^e Coefficient de réponse calculé à partir de la somme de l'ion parent et des fragments ; les valeurs entre parenthèses sont celles calculées à partir de l'ion parent ou de l'isotope le plus abondant.

3.3.4 Mise en œuvre d'un étalonnage relatif pour les acides carboxyliques

L'étalonnage du PTR-ToFMS en laboratoire est relativement aisé quelle que soit la nature du COV ciblé. Le GCU est utilisé pour l'étalonnage des COV stables (hydrocarbures, alcools, aldéhydes et cétones monofonctionnels) à partir de mélanges pressurisés dans un canister ou une bouteille. L'étalonnage de composés moins stables (exemple des acides carboxyliques discuté ci-dessus) est réalisé à partir de techniques de génération dynamique, telles que l'utilisation de tubes à perméation ou la vaporisation en continu d'une solution aqueuse des composés à étalonner. Cependant, mettre en place une génération dynamique

d'étalons sur le terrain est difficile et une méthode d'étalonnage alternative est proposée ci-dessous.

Nous proposons une méthode d'étalonnage relative des acides carboxyliques en utilisant un COV de référence, stable en mélange pressurisé. Il suffit alors de connaître le rapport des coefficients de réponse entre ce COV et l'acide carboxylique afin de calculer le coefficient de réponse de ce dernier lorsque le COV de référence est utilisé pour étalonner le PTR-ToFMS sur le terrain. Les COV de référence ont été sélectionnés sur la base (i) de leur disponibilité dans des bouteilles de gaz et (ii) un m/z le plus proche possible de celui de l'acide. Ce dernier point permet de minimiser l'impact d'une dérive de la transmission des ions dans le spectromètre de masse sur l'étalonnage relatif. Les composés de référence choisis sont respectivement l'acétaldéhyde (m/z 45), l'acétone (m/z 59) et le toluène (m/z 93) pour les acides formique (m/z 47), acétique (m/z 61) et butyrique (m/z 89).

Les expériences de validation ont été menées en employant la procédure suivante sur une durée de quelques heures : (1) étalonnage des composés stables avec le GCU, (2) étalonnage des acides carboxyliques par dilution dynamique, (3) réétalonnage des composés stables avec le GCU. Plusieurs expériences ont également été menées en variant le gain du détecteur, ce qui permet de varier la transmission des ions dans le spectromètre de masse et de tester la robustesse de la méthode. Les facteurs d'étalonnage relatifs obtenus sont reportés sur la Figure 3-11 en fonction du gain du détecteur.

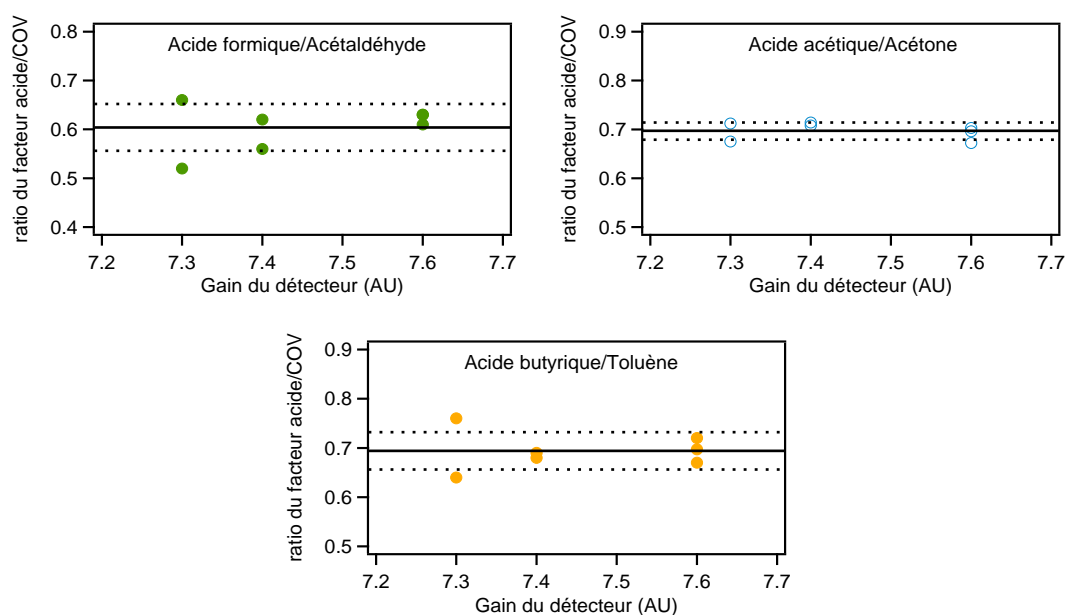
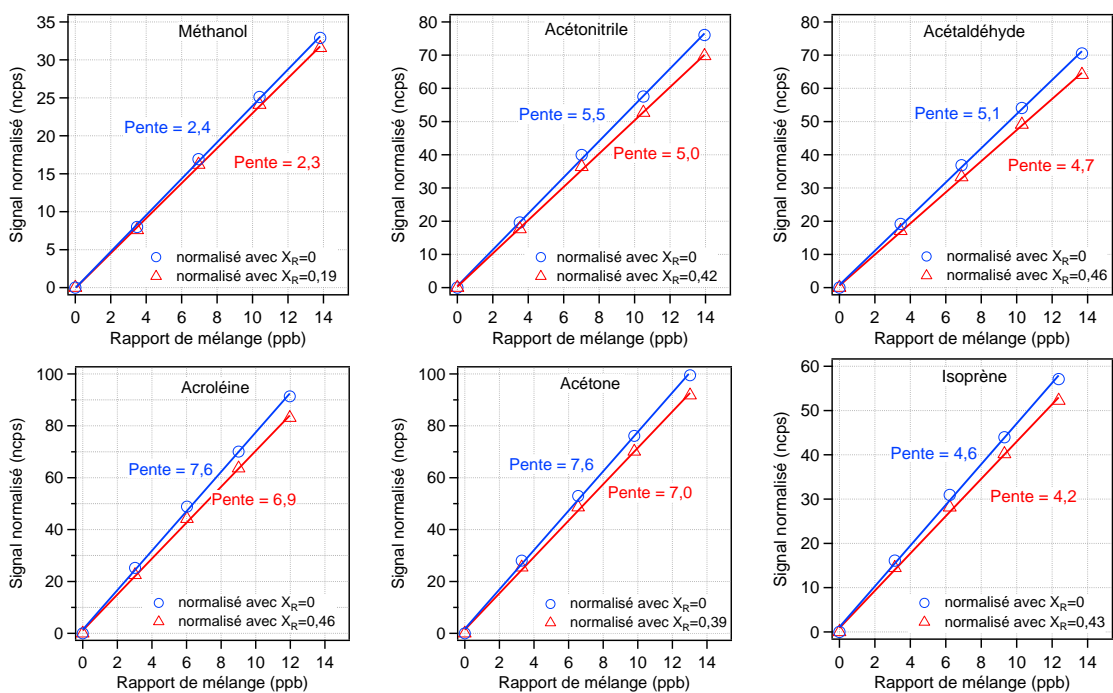


Figure 3-11 Etalonnage relatif des acides carboxyliques. $E/N = 136$ Td. Le gain du détecteur est varié afin de modifier la courbe de transmission des ions dans le spectromètre de masse (ligne solide : valeur moyenne ; ligne pointillée : 1σ).

Les valeurs moyennes de ces facteurs d'étalonnage sont respectivement $0,60 \pm 0,05$, $0,69 \pm 0,04$ et $0,70 \pm 0,02$ pour les acides formique, acétique et butyrique. Il est intéressant de noter qu'une variation de la transmission des ions (due à la variation du gain du détecteur) ne semble pas avoir un impact significatif sur les facteurs d'étalonnage relatifs. Ces valeurs seront utilisées pour la quantification des acides carboxyliques sur le terrain.

3.3.5 Vérification de la linéarité de la réponse

Des étalonnages ont été menés en variant la concentration en COV dans la gamme 0,2-14 ppb et en gardant l'humidité relative constante à 55% (20°C). Les signaux normalisés à partir de l'équation (2-15) et des valeurs de X_R reportées dans le tableau 3-5 ont été tracés en fonction des concentrations en COV (Figure 3-12, courbes rouges) afin de vérifier la linéarité de la réponse et de comparer les coefficients de réponse normalisés obtenus à partir des pentes des droites à ceux déterminés lors de l'étude de la dépendance avec l'humidité. Les droites d'étalonnage ont également été tracées (courbes bleues) en normalisant les signaux détectés pour les COV pour une valeur de X_R nulle, c'est-à-dire lorsque seul le signal de l'ion H_3O^+ est utilisé pour normaliser ces signaux. Cette figure montre qu'on observe aussi une bonne linéarité lorsqu'un biais de normalisation est présent et que ce biais ne peut pas être détecté à partir de la linéarité du signal.



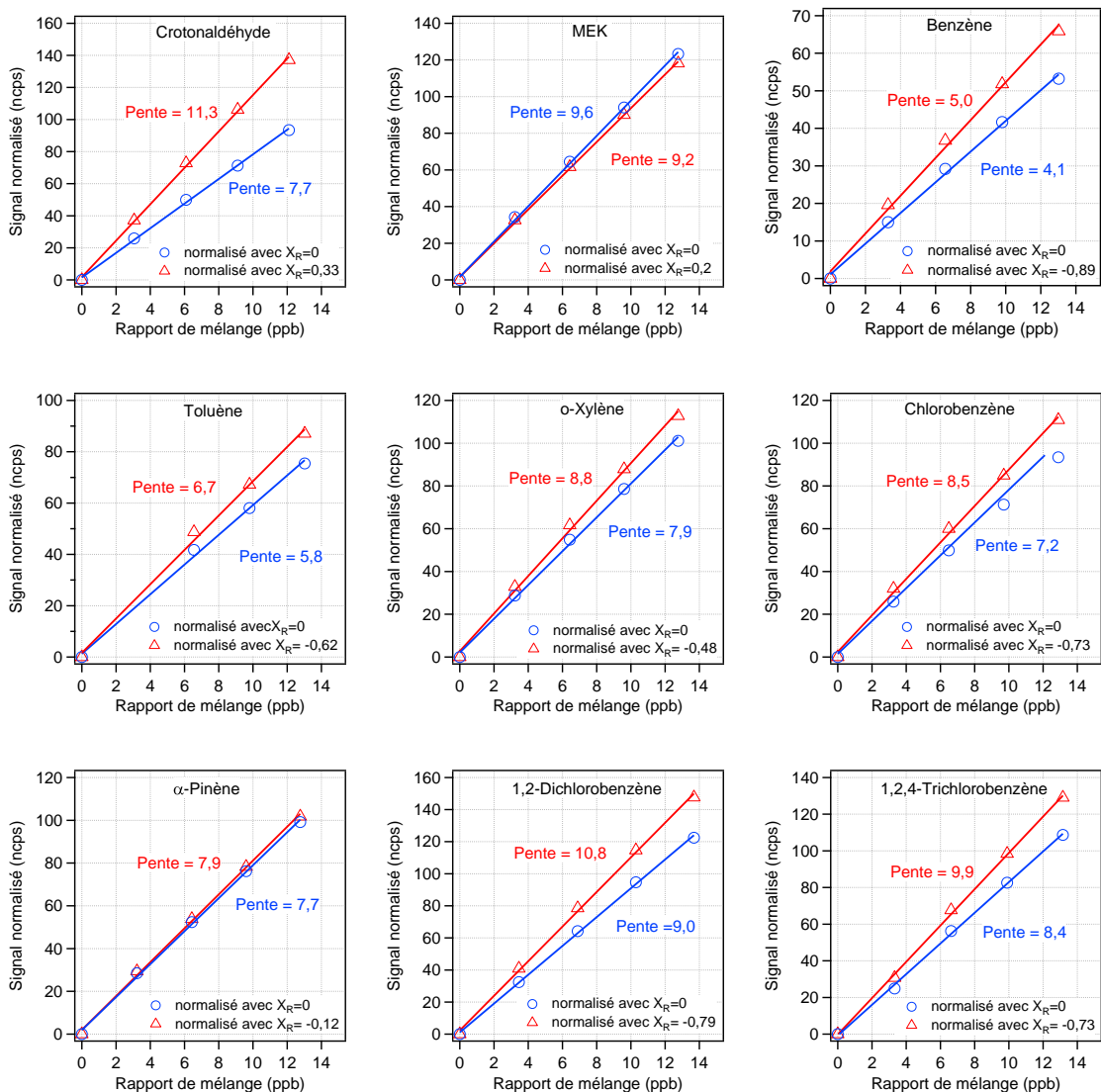


Figure 3-12 Vérification de la linéarité de la réponse du PTR-ToFMS

Les courbes d'étalonnage de la Figure 3-12 indiquent une bonne linéarité jusqu'à la concentration maximale d'environ 14 ppb, avec des coefficients de détermination (R^2) supérieurs à 0,998 et des ordonnées à l'origine qui ne sont pas statistiquement significatives. La linéarité de la réponse pour les acides carboxyliques n'a pas été étudiée dans ce travail. Cependant, celle-ci a été investiguée dans une autre étude qui a conduit à des conclusions similaires ($R^2 > 0,997$; ordonnées à l'origine non significatives).

3.3.6 Evaluation de la qualité des gaz étalons

Des expériences d'étalonnage similaires à celles présentées ci-dessus ont été réalisées avec les 2 bouteilles étalons (Tableau 3-1) afin de comparer et de vérifier la cohérence des coefficients de réponse obtenus pour les espèces présentes à la fois dans le canister IONIMED et dans les cylindres PRAXAIR. Les coefficients de réponse normalisés des composés communs aux différents mélanges sont reportés dans les Tableaux 3-7 et 3-8.

Tableau 3-7 Comparaison des coefficients de réponse obtenus avec le canister IONIMED et la bouteille de COV oxygénés PRAXAIR (HR 55%)

*COV	Coefficient de réponse normalisé (ncps ppbv ⁻¹ , pour un signal d'ions donneurs de 150 000 cps)		Ecart relatif (%)
	Canister (IONIMED/RESTEK)	Cylindre (PRAXAIR)	
Méthanol	2,0	1,7	15,0%
Acétaldéhyde	3,7	3,4	8,1%
Acroléine	5,2	3,9	25,0%
Acétone	5,4	5,2	3,7%
MEK	4,8	5,6	16,7%

*Etalonnages réalisés à un rapport de mélange d'environ 10 ppbv pour chaque espèce

Tableau 3-8 Comparaison des coefficients de réponse obtenus avec le canister IONIMED et la bouteille d'hydrocarbures PRAXAIR (HR 55%)

*COV	Coefficient de réponse normalisé (ncps ppbv ⁻¹ , pour un signal d'ions donneurs de 150 000 cps)		Ecart relatif (%)
	Canister (IONIMED/RESTEK)	Cylindre (PRAXAIR)	
Acétonitrile	3,5	2,4	31,4%
Benzène	2,2	2,2	0,0%
Toluène	3,1	2,3	25,8%
α -Pinène	1,8	2,3	27,8%

*Etalonnages réalisés à un rapport de mélange d'environ 10 ppbv pour chaque espèce

Cette comparaison montre que des écarts d'environ 0,5 à 30% sont observés pour la plupart des hydrocarbures et COV oxygénés et qu'une incertitude importante peut être introduite par le mélange étalon. Ces tests ont été reproduits en dehors de ce travail de thèse lors d'un exercice d'intercomparaison d'outils pour la mesure de COV oxygénés. Cet exercice a été réalisé à l'observatoire de Hohenpeissenberg au cours de l'automne 2013. Dix étalons de

différentes origines ont été testés sur le PTR-ToFMS (IONIMED, Appel Riemer, Praxair, NPL) et les résultats ont montré des variabilités similaires entre ces différents étalons pour les COVO. Il apparaît donc que l'incertitude à prendre en compte pour l'étalonnage de ces composés est sensiblement supérieure aux valeurs certifiées par les fournisseurs (incertitude étendue d'environ 10%).

3.4 Evaluation du vieillissement du détecteur

Il est essentiel de contrôler la dérive en sensibilité de l'instrument lors des campagnes de terrain. En effet, il est généralement observé que la sensibilité des détecteurs d'ions utilisés sur les instruments PTR-MS, de type MCP, peut décroître rapidement au cours d'une campagne de mesures de quelques semaines. Il est alors nécessaire d'augmenter la tension appliquée au détecteur afin d'accroître son gain et de compenser la dérive. La vitesse à laquelle le détecteur vieillira va conditionner la fréquence des étalonnages.

Afin d'illustrer la dérive en sensibilité de notre instrument, nous présentons dans la Figure 3-13 et le Tableau 3-9 des étalonnages effectués à 1 mois d'intervalle sans ajustement du gain du détecteur.

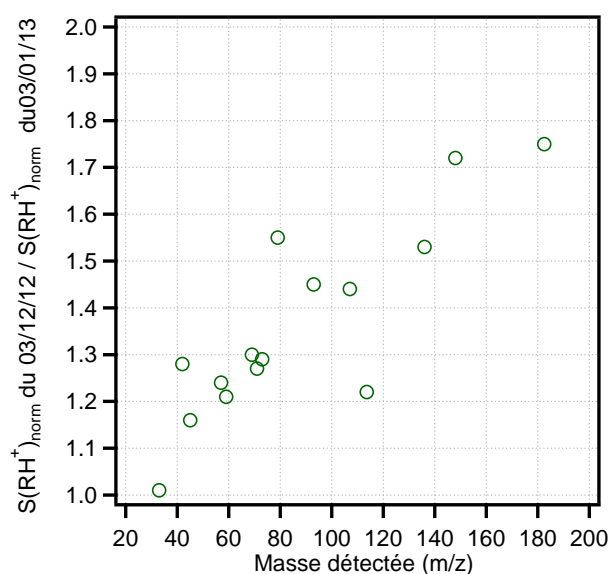


Figure 3-13 Variation des coefficients de réponse du PTR-ToFMS sur un mois d'utilisation pour chaque composé de l'étalon IONIMED

Tableau 3-9 Coefficients de réponse normalisés à 150 000 cps d'ions donneurs et mesurés à un mois d'intervalle

COV (canister)	Masse (m/z)	Coefficient de réponse normalisé (03/12/2012)	Coefficient de réponse normalisé (03/01/2013)	Ratio
		HR 55%	HR 55%	
Méthanol	33	2,0	2,0	1,0
Acétonitrile	42	4,7	3,7	1,3
Acétaldéhyde	45	4,3	3,7	1,2
Acroléine	57	6,5	5,2	1,2
Acétone	59	6,5	5,4	1,2
Isoprène	69	3,9	3,0	1,3
Crotonaldéhyde	71	10,2	8,0	1,3
MEK	73	8,4	6,5	1,3
Benzène	79	4,6	3,0	1,6
Toluène	93	6,3	4,4	1,5
o-Xylène	107	7,9	5,5	1,4
Chlorobenzène	113,6	5,8	4,8	1,2
α -Pinène	136	4,2	2,8	1,5
1,2-Dichlorobenzène	148	9,8	5,7	1,7
1,2,4-Trichlorobenzène	182,5	8,4	4,8	1,8

Le Tableau 3-9 montre qu'un vieillissement significatif est observé sur une durée d'un mois. Les valeurs des coefficients de réponse diminuent avec le vieillissement du détecteur, avec notamment une décroissance plus marquée pour les masses élevées. En effet, bien qu'il n'y ait pas de différence notable pour le méthanol, les coefficients de réponse normalisés des composés présentant les masses les plus élevées, c'est-à-dire le dichlorobenzène et le trichlorobenzène, sont environ 1,7 fois plus faibles après un mois d'utilisation de l'instrument. La figure 3-13 montre notamment que la dérive en sensibilité est quasiment linéaire avec la masse. Ces résultats indiquent qu'il est nécessaire d'étalonner le PTR-ToFMS à une fréquence élevée, deux à trois fois par semaine, afin de suivre l'évolution de la réponse instrumentale. Il est intéressant de noter qu'un vieillissement rapide du détecteur a été observé lors des

premiers mois d'utilisation du dispositif mais que celui-ci s'est stabilisé et que la dérive en sensibilité est maintenant inférieure à 5% sur une période de plusieurs semaines.

3.5 Estimation des limites de détection

Les limites de détection (LD à 3σ pour des temps de mesure intégrés sur 1 et 10 minutes) ont été déterminées pour chaque COV du Tableau 3-10 à partir de l'équation (2-18) et des bruits de fond mesurés lors des expériences d'étalonnage présentées ci-dessus (section 3.3.1). .

Tableau 3-10 Limites de détection déterminées pour différentes durées d'acquisition

Composé	LD (3σ , pptv ; signal intégré sur 1 min)		LD (3σ , pptv ; signal intégré sur 10 min)	
	Statistique réalisée sur 10 mesures du bruit de fond	Distribution de Poisson	Statistique réalisée sur 10 mesures du bruit de fond	Distribution de Poisson
Méthanol	155	234	25	74
Acétonitrile	145	161	58	47
Acétaldéhyde	217	222	102	70
Acroléine	115	112	67	33
Acétone	129	144	46	44
Isoprène	68	62	12	20
Crotonaldéhyde	34	37	19	12
MEK	77	87	21	27
Benzène	76	86	19	27
Toluène	152	113	48	47
o-Xylène	22	21	8,5	8,4
Chlorobenzène	83	120	96	38
α -Pinène	21	19	9	10
1,2-Dichlorobenzène	49	35	25	12
1,2,4-Trichlorobenzène	20	22	33	10
Acide formique	699	841	221*	266*
Acide acétique	202	201	64*	64*
Acide butyrique	57	66	18*	20*

* Les limites de détection à 10 min pour les trois acides carboxyliques ont été estimées à partir des valeurs mesurées à 1 min en considérant un gain d'un facteur 3,3.

Pour une durée d'intégration de 1 minute, les LD calculées sur la base d'une statistique de Poisson et des signaux de bruits de fond, c'est-à-dire en considérant que l'écart-

type de la mesure peut être obtenu à partir de la racine carré du signal mesuré, indiquent des valeurs dans la gamme 20-230 pptv, à l'exception de l'acide formique dont la limite de détection est d'environ 840 pptv. Les valeurs de LD les plus élevées pour le méthanol, l'acétonitrile, l'acétaldéhyde, l'acide formique, l'acétone et le toluène sont en partie dues à des bruits de fond élevés (Figure 3-8.). Pour une durée d'intégration de 10 min, les valeurs de LD se situent dans la gamme 10-90 pptv pour l'ensemble des composés, à l'exception de l'acide formique. Le gain obtenu en augmentant la durée d'intégration d'un facteur 10 est d'environ 3,3 (Figure 3-14), ce qui est cohérent avec une amélioration de la LD proportionnelle à la racine carré de la durée d'intégration.

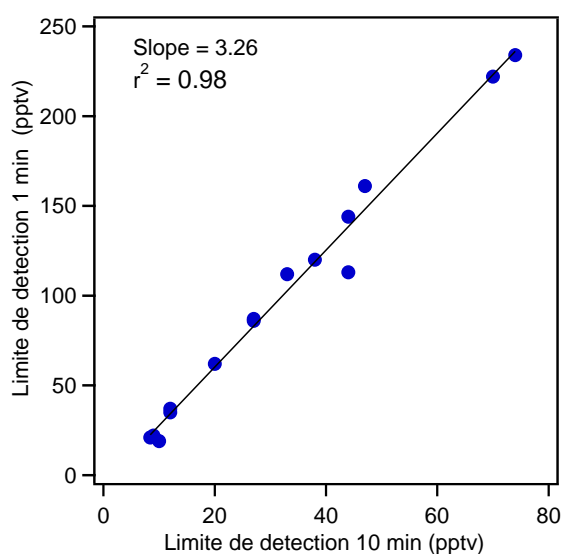


Figure 3-14 Comparaison des limites de détection obtenues pour des temps d'acquisition de 1 et 10 min

La détermination des limites de détection a également été effectuée sur la base de l'écart-type observé sur une série de mesures de bruits de fond avec des temps d'intégration de 1 et 10 minutes. Les valeurs obtenues, reportées dans le Tableau 3-10, sont en général proches des valeurs calculées à partir de la statistique de Poisson, indiquant qu'il n'existe pas de source de bruit supplémentaire dans la mesure.

3.6 Mise en œuvre du PTR-ToFMS sur le terrain

Cet instrument a été déployé pendant la campagne de mesures intensive à Dunkerque en juillet 2014. Les conditions opératoires utilisées sur le terrain sont celles reportées dans le Tableau 3-4. Le schéma du montage est présenté sur la Figure 3-15a.

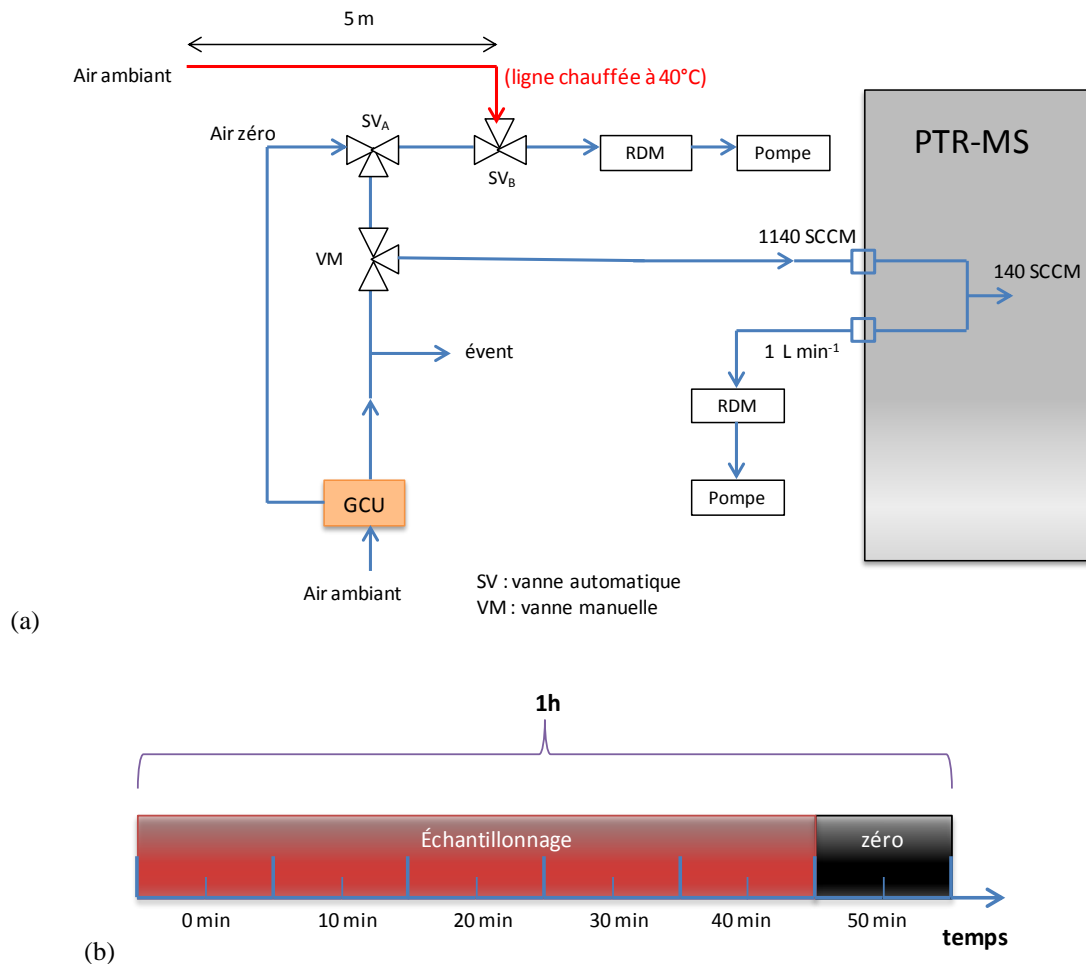


Figure 3-15 (a) Schéma de montage du PTR-ToFMS pour des mesures atmosphériques (b) déroulement d'un cycle de mesure d'une heure

Un couple d'électrovannes trois voies (SVA et SVB) permet de permuter entre l'échantillonnage d'air ambiant et d'air zéro, ce dernier étant généré par le GCU à partir de l'air ambiant afin de réaliser la mesure des signaux de bruit de fond à humidité ambiante. Lorsque l'air zéro est échantillonné, le flux d'air ambiant est redirigé vers un RDM et une pompe, à un débit similaire à celui prélevé par le PTR-ToFMS, ce qui permet de ne pas perturber les équilibres gaz-surface à l'intérieur de la ligne d'échantillonnage. De plus, la ligne est chauffée à une température de 40°C et un RDM équipé d'une pompe est connecté en

entrée du PTR-ToFMS afin d'augmenter le débit d'échantillonnage à 1140 SCCM. Ce système permet de limiter l'impact des parois sur la mesure. Une vanne manuelle 3 voies, VM, permet l'échantillonnage du gaz étalon généré par le GCU lors des périodes d'étalonnage réalisées à une fréquence de 2 par semaine. L'étalon utilisé est le mélange fourni par IONIMED décrit dans le Tableau 3-1, section 3.1.

L'échantillonnage de l'air ambiant et de l'air zéro est contrôlé par un programme dédié via l'utilisation d'une carte relais externe connectée aux électrovannes. La séquence de mesure est indiquée sur la Figure 3-15b et est constituée de 50 min de prélèvement d'air ambiant et 10 min d'air zéro. La fréquence d'acquisition des spectres de masse est ajustée à 1 minute et dix spectres sont co-additionnés afin d'atteindre les limites de détection présentées dans le Tableau 3-10 pour une mesure intégrée sur 10 minutes. Cette séquence de mesure permet l'acquisition de 5 mesures ambiantes de 10 minutes par heure. Les spectres de masse sont traités par la suite GRAMS fournie par Kore Technology Ltd.

3.7 Conclusions

Les expériences menées au cours de cette étude ont permis de montrer que le PTR-ToFMS employé dans cette thèse, un instrument commercialisé par la société KORE Technology Ltd., présente un comportement similaire aux outils IONICON, pour lesquels il existe une littérature scientifique abondante. Il semble donc raisonnable de considérer que les informations publiées pour les instruments IONICON, telles que les taux de fragmentation reportés pour certains COV dans des conditions opératoires bien définies, sont applicables à notre instrument.

L'instrument présente également des performances suffisantes pour une mesure des concentrations en COV dans la troposphère avec une résolution temporelle de 10 minutes. La réponse de l'instrument est linéaire avec la concentration des COV dans la gamme étudiée (LD à 13 ppb) et des limites de détection d'environ 10-90 pptv sont atteignables.

Les expériences réalisées pour étudier l'impact de l'humidité de l'air sur la réponse du PTR-ToFMS ont montré qu'il était possible d'employer la procédure de normalisation proposée dans la littérature (de Gouw et al. 2003a), afin d'obtenir des coefficients de réponse indépendants de l'humidité de l'air échantillonné. Cette normalisation requiert la détermination expérimentale d'un facteur X_R qui dépend du COV considéré. Les travaux présentés ci-dessus ont permis de déterminer ce facteur pour un ensemble de 18 COV. La

valeur de X_R dépend de la chimie d'ionisation à l'intérieur du réacteur d'échantillonnage, mais semble aussi dépendre de l'instrument utilisé et des conditions opératoires, notamment des tensions appliquées aux lentilles de transfert à l'entrée du spectromètre de masse. Il sera donc nécessaire de vérifier si les valeurs de X_R déterminées dans ce travail évoluent dans le temps.

Plusieurs conclusions pratiques ont été tirées de ces résultats pour un déploiement du PTR-ToFMS lors des campagnes de mesures :

- les bruits de fond devront être mesurés périodiquement, car certains signaux dépendent de l'humidité ambiante. La mesure des bruits de fond devra être effectuée à une humidité relative similaire à celle de l'air ambiant ;
- le vieillissement du détecteur est significatif sur une période d'un mois. Il sera donc nécessaire d'étalonner le PTR-ToFMS plusieurs fois par semaine afin de suivre l'évolution de la réponse de l'instrument ;
- une méthode d'étalonnage relative peut être utilisée pour la mesure des acides carboxyliques (acides formique, acétique et butyrique), ce qui permet de simplifier le déploiement de l'instrument sur le terrain. Cette méthode est potentiellement applicable à d'autres composés qui ne sont pas stables dans des mélanges pressurisés en bouteille.

Cette étude a donc permis de définir le protocole de mesure à employer sur le terrain et a permis de caractériser les performances du dispositif afin de mener à bien la campagne de mesures intensive réalisée à Dunkerque en juillet 2014 (Chapitre 4).

Chapitre IV
Descriptive analysis of the
Long Observation Period (LOP)

4 Descriptive analysis of the Long Observation Period (LOP)

In this chapter, we present a descriptive analysis of the measurements made during the LOP (July 2013- September 2014). We first describe the measurement coverage and how the data quality was checked. We then discuss the mass concentration and chemical composition of NR-PM₁ aerosols and we compare the measurements to other AMS/ACSM studies. An analysis is carried out to look at seasonal variations, the impact of wind sectors characterized by different types of emissions, and the influence of meteorological conditions. As the site is close to an industrial zone, direct SO₂ emissions and its subsequent conversion to SO₄ on aerosols can be an important source of particulate sulfate. This conversion process and the impact of meteorological conditions are discussed. Finally, preliminary results of the Short Observation Period (SOP) (July 2014) are presented to highlight how this campaign will help interpreting the aerosol measurements made during the LOP.

It is worth mentioning that VOC measurements with online instruments such as the PTR-ToFMS and the GC/FID, as well as offline analyses of DNPH cartridges for carbonyl compound determination were provided by Dr. Vincent Michoud, a postdoctoral fellow at the SAGE Department (Mines Douai). A first analysis of this dataset was performed by Ahmad Ali Lahib during his M2 internship and also provided HR-ToF-AMS data which are presented in section 4.7.

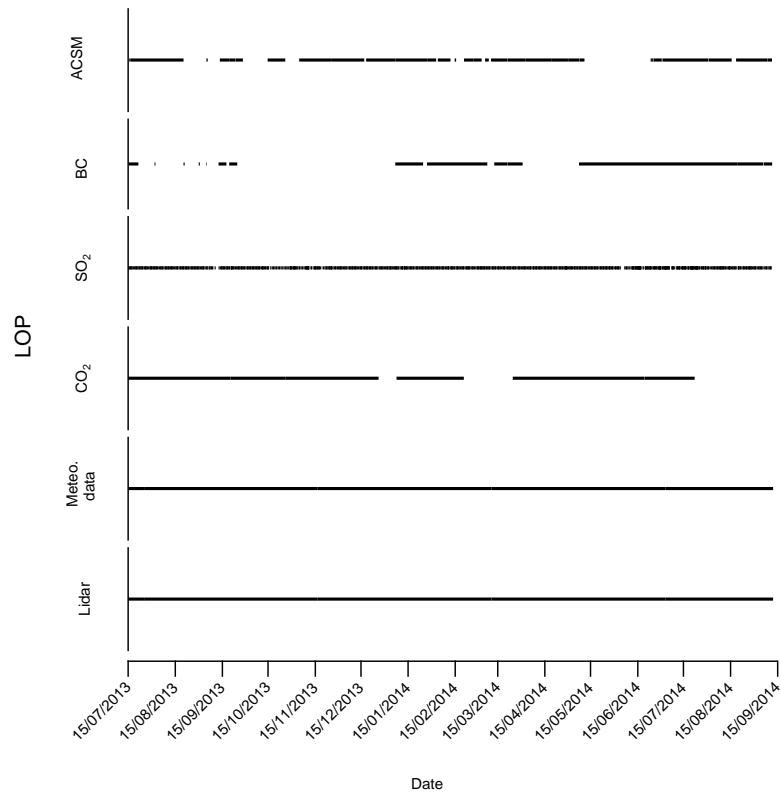
4.1 Measurement coverage and data quality

As mentioned in Chapter 2, instruments deployed during the LOP can be grouped into three categories: aerosols, gases and meteorological parameters. For aerosols, an ACMS and an aethalometer were used for measuring non-refractory PM₁ and black carbon, respectively. For trace gases, commercial analyzers were deployed to monitor SO₂ and CO₂. The meteorological data includes measurements made by an ultrasonic anemometer (wind speed and direction, temperature, turbulences) and a weather station (pressure, solar radiation, precipitation, relative humidity). A Doppler Lidar was also used to provide wind speed and direction measurements at a higher time resolution (~ 1 s), as well as horizontal (0° to 360°) and vertical (0° t 180°) wind profiles, which were used to analyze case studies.

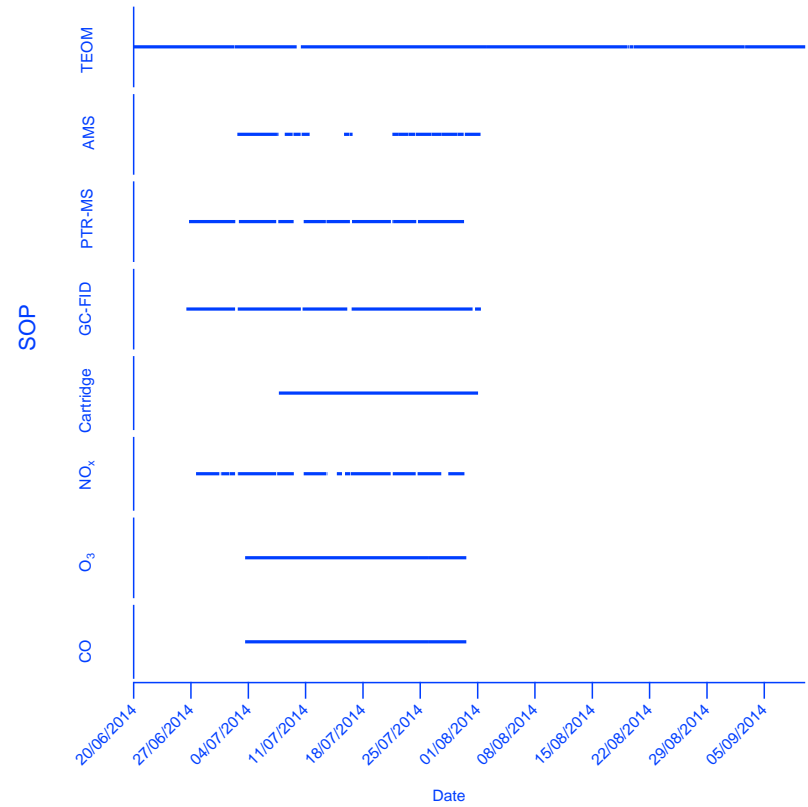
During the SOP (July 2014), a HR-ToF-AMS was deployed for NR-PM₁, which provided measurements at a higher time resolution (5min) with a higher mass resolution for the organic fraction. A TEOM-FDMS was used for total PM₁ mass concentration from 23 June 2014 until 10 September 2014 (end of the LOP), which proved to be of interest for comparison to the ACSM and aethalometer measurements. A PTR-ToFMS, an online GC-FID, and an automatic sampler for DNPH cartridges were also used for VOC measurements. In addition trace gases such as CO, O₃, and NO_x were measured by commercial analyzers.

The measurement coverage for the different instruments is presented in Figure 4-1. The black lines on the left panel and the blue lines on the right panel are for the LOP and SOP, respectively. The lack of data for the ACSM from May-June 2014 was due to a pump failure. Six outliers out of 15,231 data points (0.04%) were removed. Black carbon measurements are missing during autumn 2013 due to instrumental issues. Gaps in CO₂ measurements at the end of July 2014 were due to the condensation of water inside the sampling line. The baseline of the CO₂ measurements was observed to drift from March to July 2014. This drift was corrected as described in Annex4 (FigureA4-1). Meteorological measurements are available for the whole period and have been validated by LPCA (Laboratory of Physical Chemistry of the Atmosphere, ULCO, France). Measurements from the Doppler Lidar are available for almost the whole campaign at a time resolution of 1 s. During the intensive campaign, one of the AMS turbo pump failed, which took about one week (16/07-21/07) to be fixed.

The number of valid data points separated by seasons, time resolutions and coverage percentages are presented in Table 4-1. The coverage was calculated for each instrument as a ratio of the operating time over the entire duration of the LOP. For instruments deployed during the SOP, the first values and the values in brackets correspond to the coverage for the LOP and the SOP, respectively. The average covering time of all instruments reaches 84%, which is satisfying for the LOP (422 days). All measurements are reported using the Coordinated Universal Time (UTC). The five seasons are defined as summer 2013 (15 July 2013 – 22 September 2013), autumn (23 September 2013 – 21 December 2013), winter (22 December 2013 – 20 Mars 2014), spring (21 Mars 2014 – 22 June 2014) and summer 2014 (23 June 2014 – 11 September 2014).



(a)



(b)

Figure 4-1 Data coverage during the (a) LOP (July 2013-Sept. 2014) and (b) the SOP (July 2014)

Table 4-1 Data coverage during the LOP (July 2013-Sept. 2014)

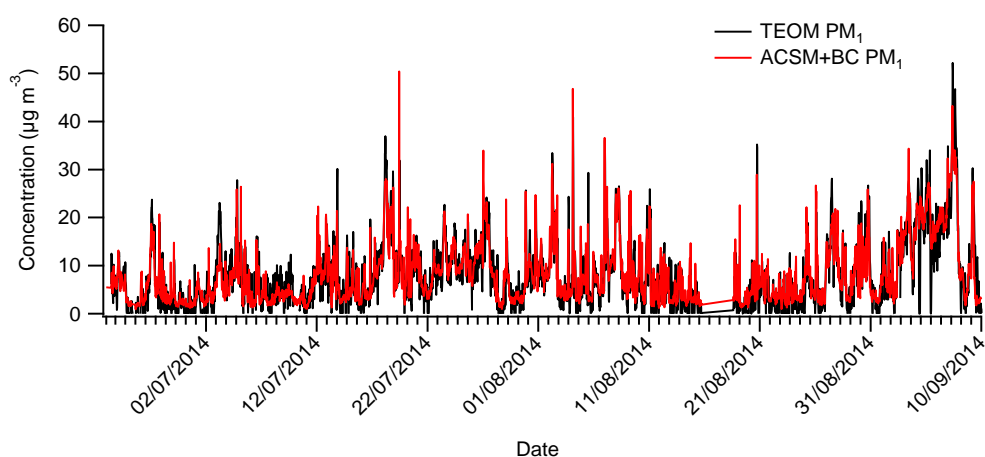
Measurement	Number of valid data					Time resolution	Coverage*
	Summer 2013	Autumn	Winter	Spring	Summer 2014		
ACSM	2248	3098	3718	2468	3700	30 min	75%
Aethalometer	4497	452	17843	14472	20471	5 min	47%
SO ₂	6719	8640	8544	9024	7689	15 min	97%
CO ₂	10559	12953	7031	12983	4229	10 min	78%
Meteorological data	6720	8640	8544	9024	7776	15 min	100%
TEOM-FDMS	-	-	-	-	20348	6 min	17% (85%)
AMS	-	-	-	-	5453	5 min	5% (65%)
PTR-MS	-	-	-	-	3690	10 min	5% (76%)
GC-FID	-	-	-	-	806	1h	6% (94%)
Cartridge	-	-	-	-	196	3h	5% (100%)
NO/NO ₂	-	-	-	-	2061	20 min	5% (65%)
CO	-	-	-	-	7778	5 min	6% (100%)
O ₃	-	-	-	-	7778	5 min	6% (100%)

*The coverage was calculated for each instrument as a ratio of the operating time over the entire duration of the long observation period. The values in parenthesis report the same ratio using the duration of the SOP instead of the LOP.

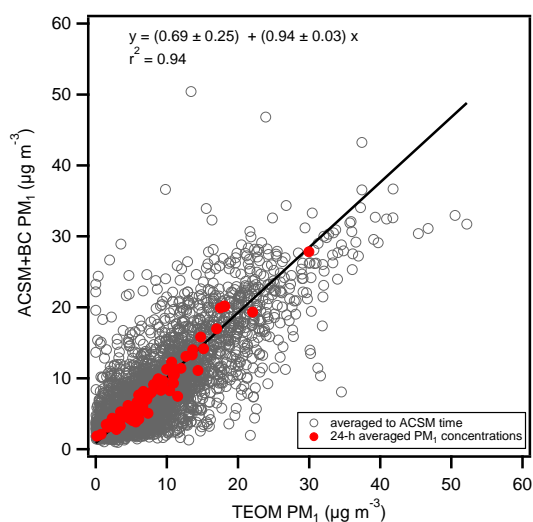
As mentioned above, a drift in the baseline of the CO₂ monitor had to be corrected for (Annex 4, FigureA4-1). CO₂ is used as a combustion tracer but also to correct the AMS signal at m/z 44 as described in section 2.2.1. A deviation of up to 13% of the measured CO₂ mixing ratio was corrected to avoid a bias in the AMS organic concentration and the PMF results (chapter 5). The SO₂ measurements have been checked and validated by the air quality network ATMO-NPdC.

In order to check the quality of the aerosol measurements, the total mass concentration of PM₁ measured by the ACSM (NR-PM₁) and the aethalometer (BC) was compared to TEOM-FDMS measurements from 23 June to 10 September 2014 (Figure 4-2). Figure 4-2a displays time series of PM₁ for both the ACSM+aethalometer and the TEOM-FDMS. This figure shows that PM₁ concentrations ranged from less than 1 µg/m³ to approximately 50 µg/m³ during the 2.5 months of the comparison period, with both traces showing similar temporal variations. A scatter plot of the ACSM + aethalometer and TEOM-FDMS measurements is shown in Figure 4-2b with the aethalometer and TEOM-FDMS data averaged to the ACSM time resolution (grey). Figure 4-2b also displays 24 h averaged values for all measurements. A close look at this figure indicates that NR-PM₁+BC accounts for 94%

of the total TEOM-FDMS PM₁ mass with a good correlation ($r^2=0.94$, linear regression performed on 24 h averages). The average mass concentration of PM₁ for this period is $8.1 \pm 6.3 \mu\text{g m}^{-3}$ for ACSM + aethalometer and $7.9 \pm 7.1 \mu\text{g m}^{-3}$ for TEOM-FDMS. As the ACSM NR-PM₁ is a sum of 5 species (chloride, ammonium, nitrate, sulfate and organics), uncertainties in RIE values (Budisulistiorini et al. 2013a) for these species, including organics, could explain small differences. While the TEOM method could also underestimate the PM₁ mass due to the loss of semi-volatile species from the filters (Ayers et al. 1999), these results strongly suggest that the RF/RIE calibrations and the CE correction applied for the ACSM measurements are correct. The RF/RIE values for the entire campaign can be found in chapter 2 (2.2.2.2).



(a)



(b)

Figure 4-2 (a) Time series of NR-PM₁+BC measured by the ACSM+aethalometer and PM₁ measured by the TEOM-FDMS, (b) Scatter plot of PM₁ concentrations (ACSM+aethalometer vs. TEOM-FDMS) : measurements averaged to the ACSM time resolution (grey) and 24-h averaged concentrations (red). The linear regression fit was performed on 24-h averaged values.

In order to compare GC/FID and PTR-ToFMS measurements, benzene and toluene were chosen as examples. Their time series and scatter plots are shown in Figure 4-3. Here the PTR-ToFMS data are averaged over the GC/FID time step.

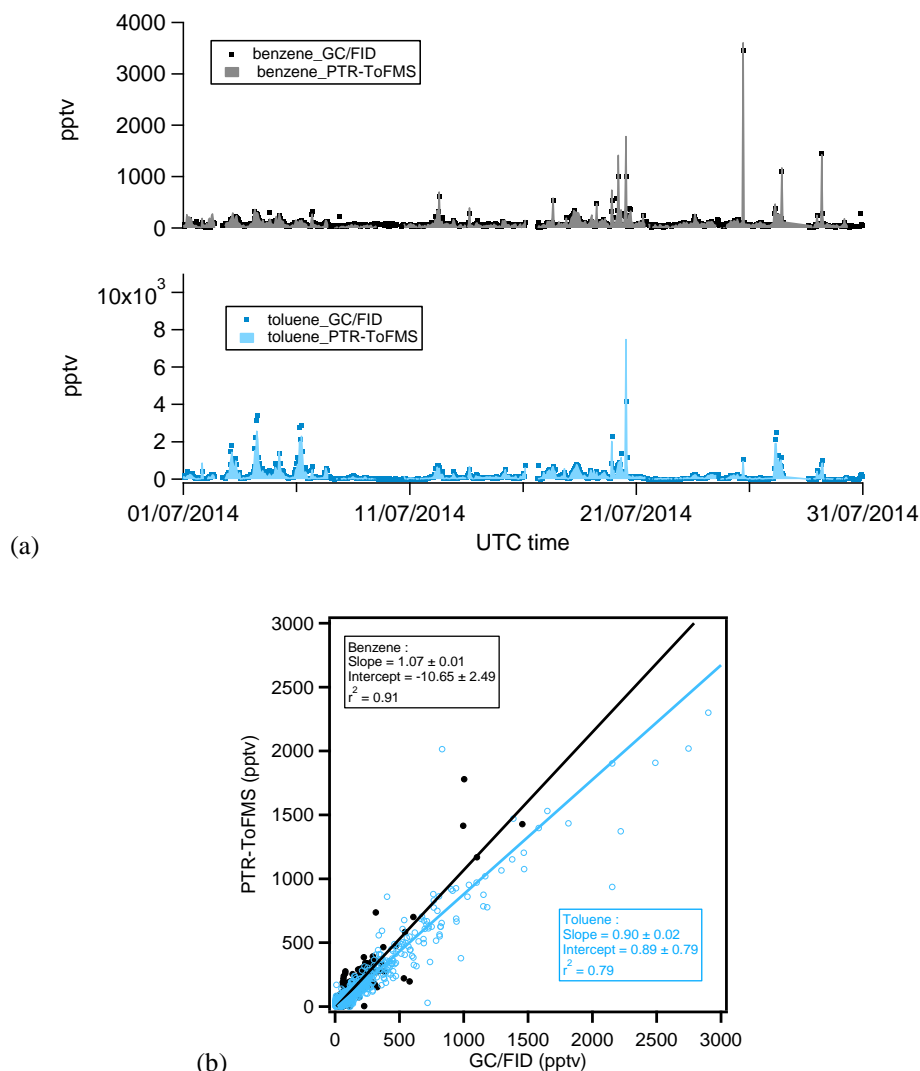


Figure 4-3 Comparison of benzene and toluene measured by PTR-ToFMS and GC/FID: (a) time series and (b) scatter plot

Both compounds showed similar temporal variations and reached maximum ambient concentrations up to a few ppmv (Figure 4-3a). The correlations between the two instruments are good ($r^2 = 0.91$ for benzene and $r^2 = 0.79$ for toluene) and both slopes (1.07 and 0.90, respectively) are very close to 1. The intercept of toluene is close to zero but benzene has a negative offset (-10.56 ± 2.49), which may be due to the detection limit of the PTR-ToFMS for benzene (above 30 pptv for 10 min resolution) (see chapter 3, section 3.5).

Another example of the intercomparison between PTR-ToFMS and DNPH cartridges for the measurement of carbonyl compounds is presented in Figure 4-4. Acetone and

acetaldehyde were two OVOCs measured by both techniques. For acetone, the slope is very close to unity (1.02) and its intercept is relatively important (123.0 ± 37.8) which means DNPH cartridges might lose some low concentration acetone due to the weak time resolution of the sampling (3h). The plot of acetaldehyde gives a slope of 0.85 which means PTR-ToFMS measured 15% less than DNPH cartridges and the correlation is slightly worse ($r^2 = 0.42$).

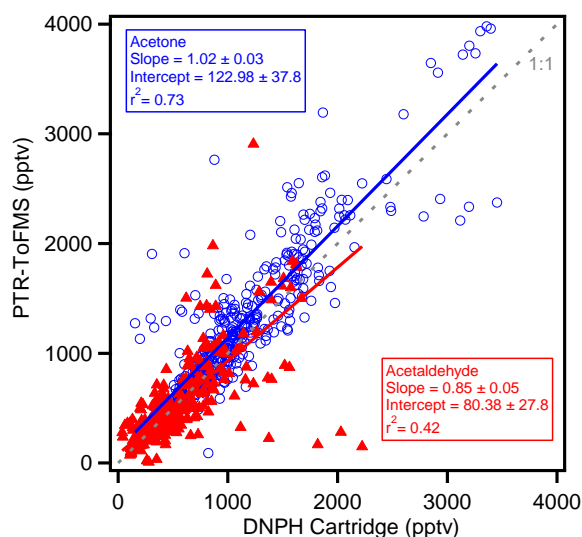


Figure 4-4 Comparison between acetone and acetaldehyde measured by PTR-ToFMS and DNPH cartridges (the gray dash line is the 1:1 line).

VOC measured by PTR-ToFMS, GC/FID and DNPH cartridge techniques are compared and summarized in Table 4-2 with their averaging time and determination coefficients.

Table 4-2 Comparison of VOC measured by different techniques during the SOP

Compounds	Techniques	Averaging time	Slope $\pm 1\sigma$	Intercept $\pm 1\sigma$	r^2
Benzene	PTR vs GC	40 mins	1.07 ± 0.01	-10.56 ± 2.49	0.91
Toluene	PTR vs GC	40 mins	0.90 ± 0.02	0.89 ± 0.79	0.79
Isoprene	PTR vs GC	40 mins	1.81 ± 0.12	54.3 ± 3.8	0.26
C8-aromatics ¹	PTR vs GC	40 mins	0.73 ± 0.01	5.0 ± 4.4	0.86
C9-aromatics ²	PTR vs GC	40 mins	1.78 ± 0.03	22.6 ± 3.4	0.82
Acetaldehyde	PTR vs DNPH	3 hrs	0.85 ± 0.05	80.4 ± 27.8	0.42
Acetone	PTR vs DNPH	3 hrs	1.02 ± 0.03	123.0 ± 37.8	0.73
MEK+MGLY ³	PTR vs DNPH	3 hrs	1.12 ± 0.06	9.5 ± 17.9	0.42
MVK+MACR ⁴	PTR vs DNPH	3 hrs	2.35 ± 0.12	13.7 ± 5.6	0.48

¹ sum of xylene+ethylbenzene; ² sum of trimethylbenzenes; ³ 2-butanone (MEK) +2-oxopropanal (MGLY); ⁴ 3-buten-2-one (MVK) +2 methyl propenal (MACR). NV: Not validated

The comparisons show a good agreements for PTR and GC measurements for benzene, toluene, C8 and C9 with $r^2 \geq 0.79$. Only isoprene had a poor correlation ($r^2 = 0.26$),

and PTR-ToFMS concentrations were 1.8 times more than GC/FID which may be due to interferences of isobaric compounds or fragmentation masses in PTR method. The concentrations measured by PTR-ToFMS and DNPH cartridges are similar for acetaldehyde, acetone and (MEK+MGLY) with slopes close to unity (0.85-1.12), but MVK+MACR measured by PTR is twice higher than by the cartridge method. The correlations are also less good ($r^2 = 0.42-0.73$); this may be due to the loss of volatile compounds over the 3-hour sampling time with the cartridge method and also the interferences from the detection of isobaric compounds from the PTR method.

Atmo Nord-Pas-de-Calais (ATMO NPdC), the regional air quality monitoring network, measures regulated pollutants such as SO₂, O₃, CO, NO_x, benzene, heavy metals, PM₁₀, and PM_{2.5} at several locations in the Dunkirk area as shown in Figure 4-5a (purple stars). The measurement site for both the LOP and SOP is shown by a red star. Measurements of TEOM-FDMS PM₁ and ozone measured at the monitoring site were also compared to measurements of PM_{2.5} at Malo-les-Bains (7 km away), and ozone at Saint-Pol-sur-Mer (4 km away) for quality assessment and control. For example Figure 4-5b presents the time series of PM_{2.5} measured at Malo-les-Bains and PM₁ measured in this study at Port-Est. A scatter plot of their daily average values is also shown in Figure 4-5d. PM₁ exhibits a good correlation with PM_{2.5} ($r^2 = 0.81$) and seems to account for about 61% of the PM_{2.5} mass. While different size fractions are compared at two sites, the good correlation and reasonable contribution of PM₁ to PM_{2.5} give confidence in the TEOM-FDMS measurements.

Ozone measurements performed in this study and at Saint-Pol-sur-Mer are also shown in Figure 4-5c and e. This figure indicates similar temporal variations and concentration levels. However, daily average ozone concentrations measured at our monitoring site are 1.2 times higher than at the Saint-Pol-sur-Mer station, which may be due to different NO_x levels at the two sites (Barker 1995). This relatively good agreement suggests that ozone measurements performed at the monitoring site are of good quality.

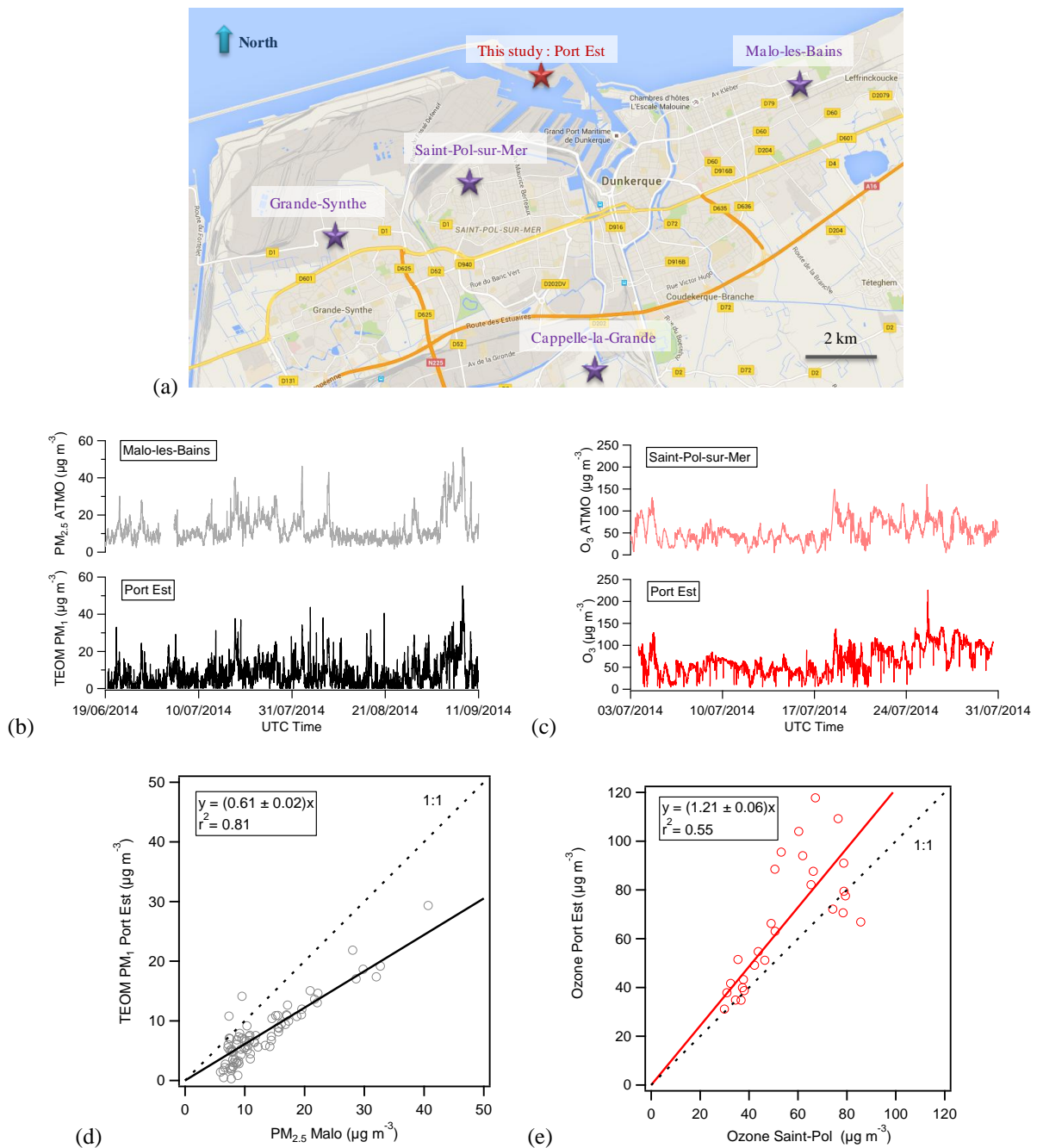


Figure 4-5 (a) Map of the ATMO NPdC monitoring stations in the Dunkirk area (b) time series of $PM_{2.5}$ measured at Malo-les Bains and TEOM-FDMS PM_1 from this study (c) time series of ozone measured at Saint-Pol-sur-Mer and from this study (d) scatter plot of daily average TEOM-FDMS PM_1 from this study and $PM_{2.5}$ from the Malo station (e) scatter plot of daily average ozone concentrations from this study and the Saint-Pol station

4.2 Submicron aerosol mass concentration and composition

Time series of five species (Cl , NH_4 , NO_3 , Organics and SO_4) measured by ACSM and black carbon measured with the aethalometer are displayed in Figure 4-6 for the LOP. Each species exhibits different temporal variations and concentration levels. Chloride is a minor

fraction of PM₁ and its concentration is lower than 3 µg m⁻³ for the whole observation period. NH₄ is relatively constant through the year at levels lower than 5 µg m⁻³, with the exception of spring 2014 (March-May) where levels up to 15 µg m⁻³ were observed. NO₃, Organics, SO₄ and BC are more variable during the observation period, with concentrations reaching up to 30-50 µg m⁻³. Their concentration distributions are presented in Annex 4 (FigureA4-2), showing only a few instances of elevated concentrations. Seasonal variations and factors controlling their concentrations will be discussed in the following sections.

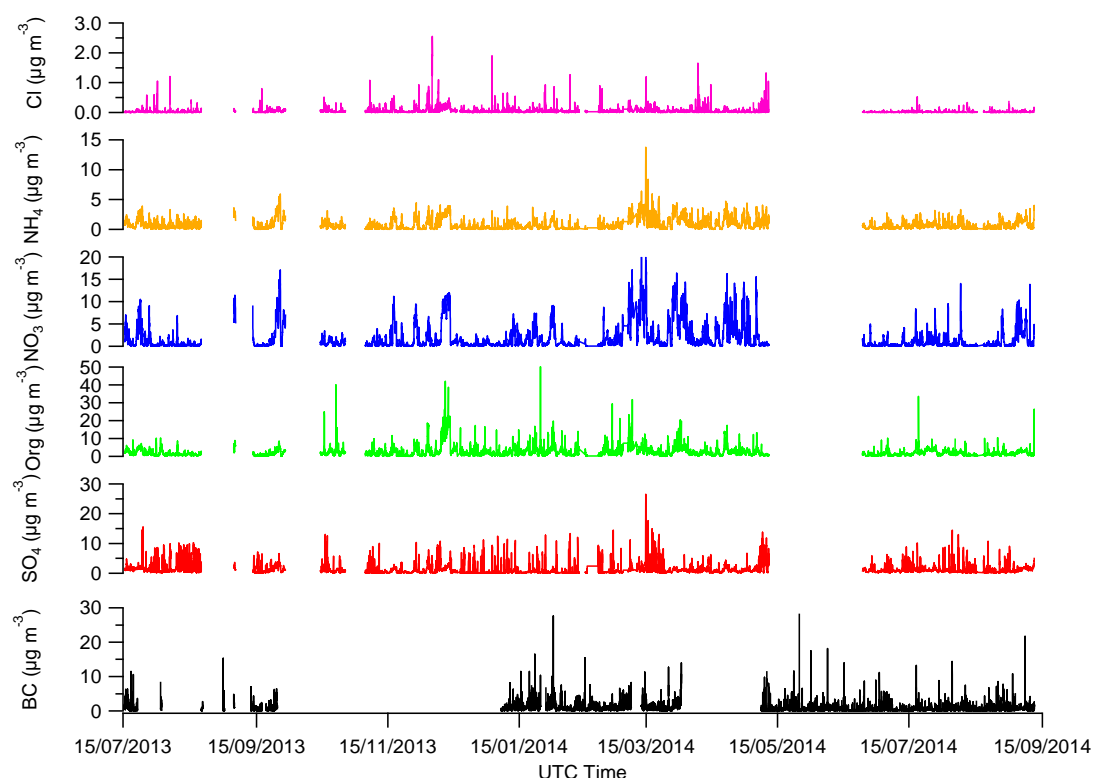


Figure 4-6 Time series of NR-PM₁ chemical composition (Cl, SO₄, NH₄, NO₃, and Org) and Black Carbon from the ACSM and aethalometer

The mean value ($\pm 1\sigma$) of the PM₁ (NR-PM₁+BC) mass is 9.7 (± 9.0) µg m⁻³ for the LOP. In comparison to PM₁₀ measured by 4 monitoring stations from ATMO NPdC (Malo, Saint-Pol-sur-Mer, Grande-synthe,²Mardyck) (Figure 4-5) located within 7 km from the measurement site, the mean value for the same period ranges from 21.7 (± 18.0) to 27.5 (± 20.7) µg m⁻³, indicating that submicron aerosols account for approximately 35 to 45% of inhalable particulate matter in Dunkirk. The same comparison for PM_{2.5} measured by 2 monitoring stations (Malo, Cappelle-la-Grande) (Figure 4-5) within 6 km from the measurement site indicates a mean value of 14.0 (± 11.5) µg m⁻³, showing that PM₁ (NR-PM₁+BC) account for approximately 69% of the PM_{2.5} mass. However, the ACSM does not

² Not shown in Figure 4-3

detect refractory components of PM₁, such as crustal material and sea salts, and the PM₁ contributions mentioned above are therefore lower limits.

Figure 4-7a displays the average chemical composition of NR-PM₁ for the long observation period. The organic fraction accounts for more than 30% of the mass on average and represents the largest fraction. Amongst the inorganic fraction, both nitrate and sulfate account for approximately 26% of the total PM₁ mass each. Ammonium contributes to about 14%, while chloride represents a minor fraction (less than 1%). Although the site is close to the North Sea, the low content in chloride is due to (i) NaCl being mainly in the large size particles (> 2.5 μm) (Wall et al. 1988, Fitzgerald 1991), and (ii) the sea spray aerosols being refractory particles, which cannot be monitored by ACSM. The black carbon as a refractory component exhibits an average mass of 0.7 (± 0.1) μg m⁻³ and accounts for 7% of the total PM₁ mass (not shown in Figure 4-7a).

Previous measurements of NR-PM₁ in the Dunkirk area were carried out in Grand-Synthe (GS, 51°00'N, 02°18'E) using a HR-TOF-AMS during winter and summer 2011 (Crenn 2013). GS is located about 7 km southwest of the monitoring site (Figure 1-18a). The mass concentration of NR-PM₁ during winter (22 μg m⁻³) was approximately 10 times higher compared to the summer (2.0 μg m⁻³) (Figure 4-7b and c). The average contributions of organics and nitrate were larger in winter (31% and 39%, respectively) than in summer (19% and 28%, respectively). The chemical composition observed in our study is significantly different from that observed in GS. The differences among the three pie charts may be due to different site locations, seasonal and annual variations, and different weather conditions. This comparison shows that long term observations are necessary to better characterize aerosols' variations and concentrations. In addition, monitoring periods of short durations are likely not representative of average conditions due to seasonal and annual variability.

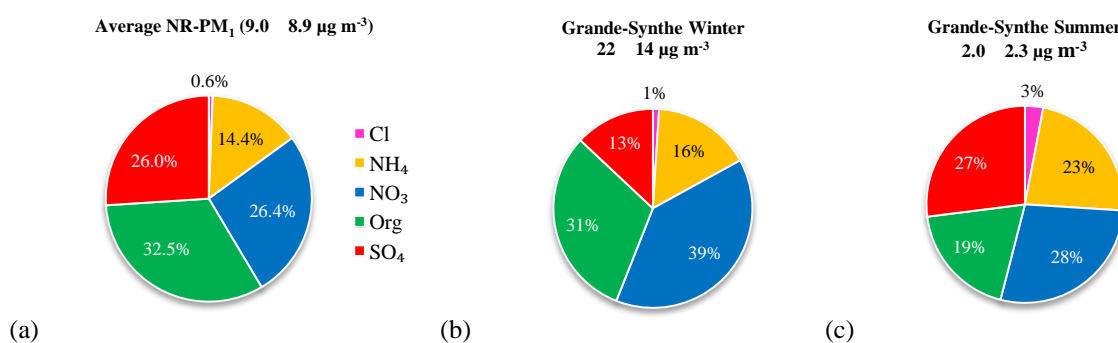


Figure 4-7 Average chemical composition of NR-PM₁ for (a) this study (LOP) (b), Grand-Synthe (winter 2011), and (c) Grand-Synthe (summer 2011) (Crenn 2013)

ACSM measurements performed worldwide have been reported in Chapter 1 (Table 1-3). Here we compare the mass concentration and chemical composition of NR-PM₁ observed during the LOP to these studies, except when a detailed chemical composition was not available. In Figure 4-8, 14 sites are sorted as urban (4), Suburban (2), Industrial-urban (2), and rural (6) areas, with decreasing mass concentrations. The durations of the campaigns are highly variable and ranges from 3 weeks to 2 years, which is shown on the horizontal axis next to the site name (W: week; M: month; Y: year).

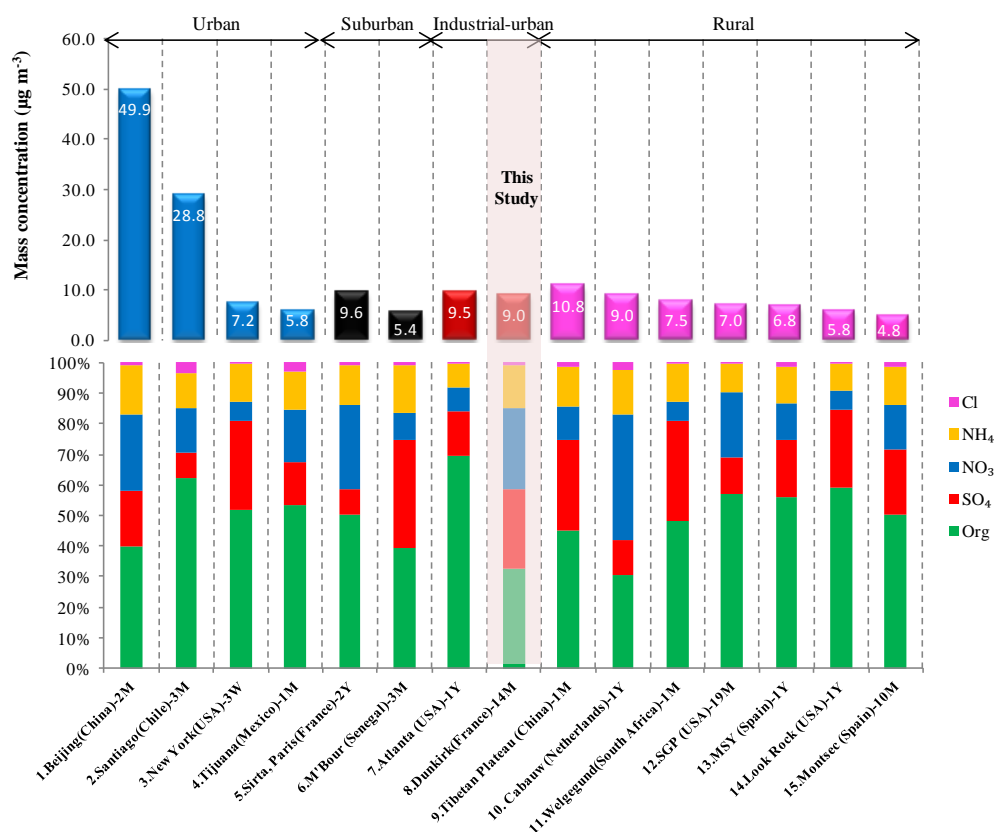


Figure 4-8 Comparison of average concentrations and chemical compositions of NR-PM₁ for our study and other ACSM field campaigns. Details on the location and duration of each campaign are given on the horizontal axis (M: months; W: weeks; Y: year) ¹(Sun et al. 2012a) ²(Carbone et al. 2013) ³(Ng et al. 2011b) ⁴(Takahama et al. 2013) ⁵(Petit et al. 2015) ⁶(Rivellini et al. in preparation) ^{7,14}(Budisulistiorini et al. 2015) ⁸This study ⁹(Du et al. 2015) ¹⁰(Schlag et al., 2016) ¹¹(Tiitta et al. 2014) ¹²(Parworth et al. 2015) ¹³(Minguillón et al. 2015) ¹⁵(Ripoll et al. 2015)

The averaged mass concentration varies from approximately 5 µg m⁻³ for background sites (Montsec, Look Rock) up to 30-50 µg m⁻³ for polluted cities (Santiago, Beijing). Our study indicates an annual concentration (9.0 µg m⁻³) similar to that observed for another industrial-urban site in Atlanta (9.5 µg m⁻³), with measurements also performed over one year. The contribution of each species to NR-PM₁ is normalized to 100% in the bottom panel of Figure 4.6. Organics dominate (> 50%) for most of the sites and the contribution can reach up

to 70% as seen in Atlanta. In our study, organics account for 32% on average, which is within the lowest contributions observed worldwide, and which is similar to that observed for a suburban site in Paris (Sirta, 39%). Chloride always represents less than 3% for all sites. Ammonium is a relative constant fraction for all sites, with an average value of approximately 12%. The sulfate component contributes from 8 to 35% of NR-PM₁, with higher contributions found for rural (Tibetan Plateau: 30%; South Africa: 32%) or suburban (Senegal: 35%) sites. Interestingly, industrial sites do not exhibit the highest levels of sulfate, whose contribution to the chemical composition does not seem to depend on the nature of the site. Nitrate varies from 6% to 28%, with the highest values observed for Paris (28%), Dunkirk (26%) and Beijing (25%). Higher levels of NO_x in urban areas are likely the cause for higher nitrate levels in PM₁ since NO_x are oxidized to nitric acid in the atmosphere, which in turn forms the secondary nitrate particles (Matsumoto and Tanaka 1996).

A similar comparison was carried out with campaigns involving HR-ToF-AMS instruments (Figure 1-5). The average concentration of 9 µg m⁻³ observed in our study is similar to other urban sites from developed countries, such as New York (12 µg m⁻³), Manchester (winter 5.2 and summer 14.0 µg m⁻³), Houston (13 µg m⁻³) and Vancouver (7 µg m⁻³). The chemical composition observed during these campaigns has been discussed in chapter 1 (Figure 1-5). The average chemical composition observed in our study is close to that observed for two large cities: Manchester (winter) and Beijing. The organic fraction contribution (33%) is less important than the worldwide average value (48%) and nitrate (26%) is close to the maximum value (28%). Contributions observed for other species are close to worldwide average values. These campaigns clearly show a large variability in NR-PM₁ composition and concentration from site to site, which may be partly due to the short measurement duration (seasonal variability, atypical meteorological conditions, etc.).

4.3 Seasonal variations of meteorology and aerosol concentration and composition

Time series of meteorological parameters are displayed in Figure 4-9 and their seasonal variations are reported in Table 4-3. The solar radiation peak varied from 300 W/m² during winter to 800 W/m² during summer, but the daily average value was lower than the seasonal maximum due to cloud cover, especially during wintertime. Pressure and temperature time series are also displayed in Figure 4-7, with average values of 1013 hPa and

14°C, varying from 978-1037 hPa and from 1.4-32.2 °C, respectively. The average wind speed was 4.9 m s⁻¹ over the whole campaign, with higher values on average during the fall (5.3 m s⁻¹) and winter (5.9 m s⁻¹), and lower values during the spring (4.7 m s⁻¹) and summer (4.2 m s⁻¹). The south-southwesterly wind from North Atlantic is predominant during winter for this area.

The winter season was mild in 2013-2014, with no frost, but high wind speed events (>14 m s⁻¹) were observed during 12 days from October to February, including 5 remarkable storms (Christian, Godehard, Xaver, Dirk and Qumara). Two summers were also mild with moderate temperatures (around 20-25°C) due to the proximity of the North Sea and particularly during 18 sea-breeze events. During the whole campaign, low wind speed events allowed the fog to spread during 14 days. 51 rain days (> 1 mm/hour) were encountered, favouring the wet deposition mechanisms of particles.

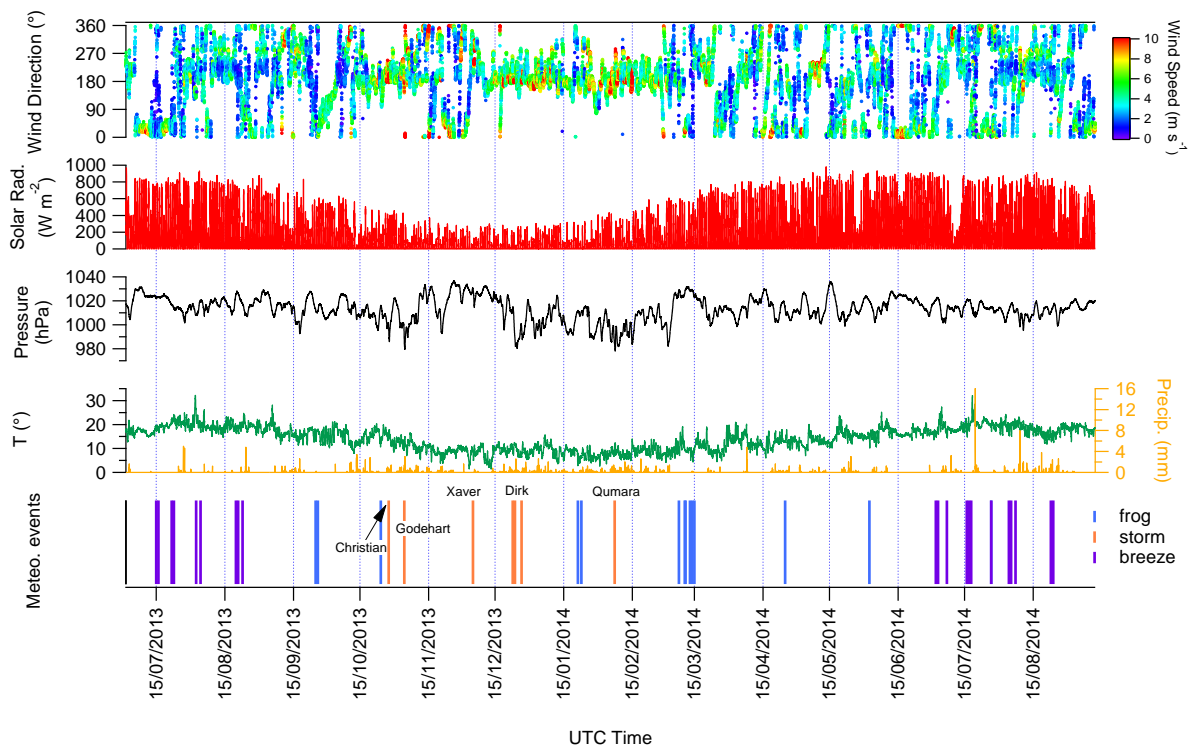


Figure 4-9 Meteorological parameters monitored near the measurement site: wind direction and speed, solar radiation, pressure, temperature, precipitation and important meteorological events

Table 4-3 Mean, max and min values of meteorological parameters, aerosol concentration and composition, and trace gas concentrations for each season

		Summer 2013	Autumn 2013	Winter 2013 -2014	Spring 2014	Summer 2014
<i>Wind speed</i> ($m s^{-1}$)	mean $\pm 1\sigma$	4.2 \pm 2.0	5.3 \pm 2.5	5.9 \pm 2.5	4.7 \pm 2.3	4.2 \pm 2.0
	min - max	0.2 - 12.8	0.04- 19.1	0.3 - 17.6	0.1 - 12.6	0.2 - 13.7
<i>Radiation*</i> ($W m^{-2}$)	mean $\pm 1\sigma$	295.5 \pm 243.0	131.5 \pm 132.8	149.1 \pm 147.9	305.7 \pm 252.0	290.9 \pm 248.4
	max	968	629	706	982	912
<i>Pressure</i> (<i>hPa</i>)	mean $\pm 1\sigma$	1017.6 \pm 6.8	1015.8 \pm 10.9	1005.6 \pm 12.2	1014.8 \pm 7.8	1013.2 \pm 5.1
	min - max	992.6 - 1031.5	980 - 1036.9	978 - 1031.9	998.5 - 1036	995 - 1023.2
<i>RH</i> (%)	mean $\pm 1\sigma$	78.7 \pm 10.9	83.4 \pm 7.4	83.0 \pm 8.3	77.5 \pm 11.3	79.4 \pm 10.9
	min - max	36 - 96	55 - 98	34 - 100	35 - 97	29 - 96
<i>T</i> ($^{\circ}$)	mean $\pm 1\sigma$	18.4 \pm 2.5	11.8 \pm 3.8	9.8 \pm 2.4	13.7 \pm 3.1	18.4 \pm 2.2
	min - max	11.3 - 32.2	1.4 - 21.2	2.6 - 19.2	4.5 - 25.1	11.9 - 32.1
<i>Precip.</i> (<i>mm</i>)	mean $\pm 1\sigma$	0.01 \pm 0.14	0.03 \pm 0.15	0.03 \pm 0.13	0.01 \pm 0.11	0.02 \pm 0.27
	min - max	0 - 5	0 - 3.4	0 - 2.6	0 - 4.8	0 - 16
<i>SO₂</i> ($\mu g m^{-3}$)	mean $\pm 1\sigma$	10.9 \pm 26.0	8.4 \pm 19.3	10.7 \pm 22.2	11.9 \pm 19.9	10.1 \pm 20.0
	min - max	0 - 310	0 - 218	0 - 205.9	0 - 205.7	0 - 220.3
<i>CO₂</i> (<i>ppm</i>)	mean $\pm 1\sigma$	430.0 \pm 14.8	428.1 \pm 16.2	414.1 \pm 10.5	416.4 \pm 13.8	414.6 \pm 11.6
	min - max	390.5 - 556.5	364 - 555	367 - 548	370.3 - 536.6	387.6 - 548.5
<i>BC**</i> ($\mu g m^{-3}$)	mean $\pm 1\sigma$	0.7 \pm 0.8	-	0.8 \pm 0.8	0.6 \pm 0.9	0.5 \pm 0.6
	min - max	0 - 15.3	-	0 - 27.7	0 - 28.3	0 - 21.7
<i>Org</i> ($\mu g m^{-3}$)	mean $\pm 1\sigma$	2.0 \pm 1.8	3.8 \pm 5.1	3.3 \pm 3.2	3.1 \pm 3.0	2.4 \pm 2.1
	min - max	0 - 11.8	0 - 51.9	0 - 70.0	0 - 25.2	0 - 45.8
<i>SO₄</i> ($\mu g m^{-3}$)	mean $\pm 1\sigma$	2.9 \pm 3.1	2.2 \pm 2.8	1.8 \pm 3.6	2.5 \pm 2.8	2.5 \pm 2.5
	min - max	0.08 - 28.4	0.03 - 23.9	0 - 48.2	0 - 21.7	0.18 - 31.6
<i>NO₃</i> ($\mu g m^{-3}$)	mean $\pm 1\sigma$	1.3 \pm 2.4	2.7 \pm 4.0	2.5 \pm 3.7	4.1 \pm 4.7	1.6 \pm 2.6
	min - max	0 - 15.0	0 - 23.0	0 - 27.3	0 - 21.5	0 - 16.2
<i>NH₄</i> ($\mu g m^{-3}$)	mean $\pm 1\sigma$	1.1 \pm 1.1	1.4 \pm 1.7	1.2 \pm 1.7	1.9 \pm 1.6	1.1 \pm 1.1
	min - max	0 - 6.1	0 - 10.0	0 - 21.4	0 - 8.0	0 - 8.0
<i>Cl</i> ($\mu g m^{-3}$)	mean $\pm 1\sigma$	0.03 \pm 0.07	0.09 \pm 0.16	0.06 \pm 0.10	0.06 \pm 0.12	0.02 \pm 0.04
	min - max	0 - 1.5	0 - 3.2	0 - 2.3	0 - 2.0	0 - 0.7

* Radiation values have been removed all the zero

** BC values in autumn are not available because of an instrument failure

As mentioned in section 2.5.1 and shown in Figure 2-26, the measurement site (Port Est) is potentially exposed to four different emission areas according to the wind direction: Marine (271° - 70°), urban (71° - 140°), industrial-urban (141° - 225°), and industrial (226° -

270°). Figure 4-10 shows seasonal variations of the wind distribution (normalized to 100%) for each identified sector. The marine sector exhibits the strongest seasonal variation, with a contribution higher than 50% to the wind distribution during summers 2013 and 2014 and a contribution reduced to approximately 20% during winter. The urban sector exhibits a small contribution of approximately 10% during the whole campaign. However, even with such a small contribution, air masses originating from this sector can bring high PM₁ concentrations to the measurement site. The industrial sector also exhibits a constant contribution of approximately 10%, independent of the season. The industrial-urban sector exhibits a larger contribution ranging from 27-63% through the LOP, especially during winter time when southern wind was observed. Such wind patterns can lead to seasonal PM₁ mass and composition variability. However, more research will be needed to precise their relationship.

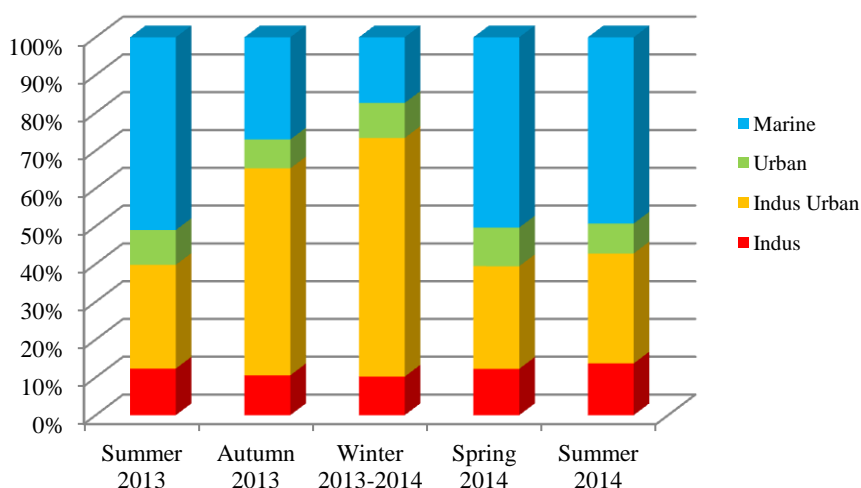


Figure 4-10 Seasonal wind distribution for each sector

Wind roses are displayed in Figure 4-11 for the LOP and for each individual season. The horizontal and vertical axes report the probability of wind occurrence. The color coding indicates the wind speed, with values higher than 10 m s⁻¹ grouped together. For the whole campaign (Figure 4-11a), the main represented sector is the industrial-urban zone (141°-225°), with 40.7% of wind occurrences. The marine sector (271°-70°) is the second most represented zone, with 38.6% of wind occurrences.

A strong seasonal variability is observed in Figure 4-8 and 4-9, with two types of wind patterns:

- For summer 2013 (Figure 4-11b), the marine area is the most represented sector with about 50% of wind occurrences, mainly from 15° to 45°, with high wind speed values

ranging from 4 to more than 10 m s⁻¹. The industrial-urban sector is also well represented with about 30% of wind occurrences but lower wind speed values ranging from 2-4 m s⁻¹. In contrast, other sectors have less influence on the measurement site. Interestingly, similar wind patterns are observed for both spring and summer 2014 (Figure 4-11e and f).

- The autumn (Figure 4-9c) and winter (Figure 4-9d) seasons also exhibit similar wind patterns with a predominance of the south and southwest wind directions ($\approx 70\%$), i.e. the urban sector and the industrial-urban sector. High wind speed values are also observed from this sector. The marine sector is less represented, with only 13% of wind occurrences.

The Dunkirk area presents a persistent breeze system during summer time with anticyclones' meteorological conditions, which leads to frequent air subsidence and thermal atmospheric inversion.

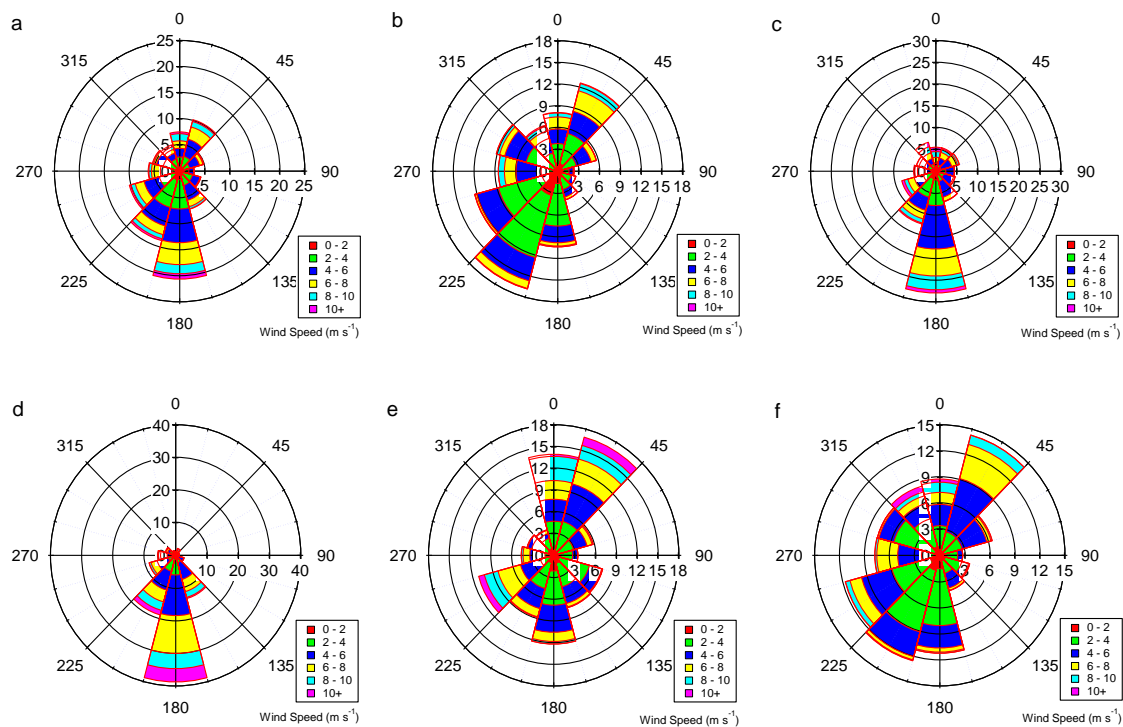


Figure 4-11 Wind roses for (a) the whole campaign (b) summer 2013 (c) autumn 2013 (d) winter 2013-2014 (e) spring 2014 and (f) summer 2014. Wind directions of 0°, 90°, 180° and 360° correspond to north, east, south, and west, respectively.

Some NR-PM₁ species seems to exhibit significant seasonal variations (Figure 4-12 and Table 4-3). Chlorine concentrations are low ($< 0.1 \mu\text{g m}^{-3}$) and cannot be seen in figure 4-

10. Sulfates do not exhibit seasonal variations due to its industrial origin and show a similar contribution of this sector (wind occurrences) for all seasons. For the other species, PM₁ measured during summers 2013 and 2014 show similar chemical compositions due to similar wind patterns, which in turn imply the impact of similar sources on the measurement site. However, when colder seasons (autumn, winter and spring) are contrasted to the two summers, a close look at figure 4-10 indicates that the relative contribution of NO₃ is higher. For example, NO₃ exhibits the highest average concentration (4 µg m⁻³) and contribution 33% during spring 2014 when wind occurrences from the marine sector dominate (42%). Based on the high wind speed (> 6 m s⁻¹ ≈ 20 km h⁻¹), we suggest that the origin of NO₃ could be medium- to long-range transport of aged ammonium nitrate aerosols. Since the latter is semi-volatile, the difference in temperature between the seasons could explain a lower contribution of NO₃ during summers. This statement is consistent with NH₄ also exhibiting lower concentrations and contributions during the summers. Organics concentrations and contributions are higher during cold seasons (autumn and winter), which is likely due to the higher influence of the industrial-urban sector on the measurement site (55-63% of wind occurrences) and emissions from urban sources such as house heating and traffic.

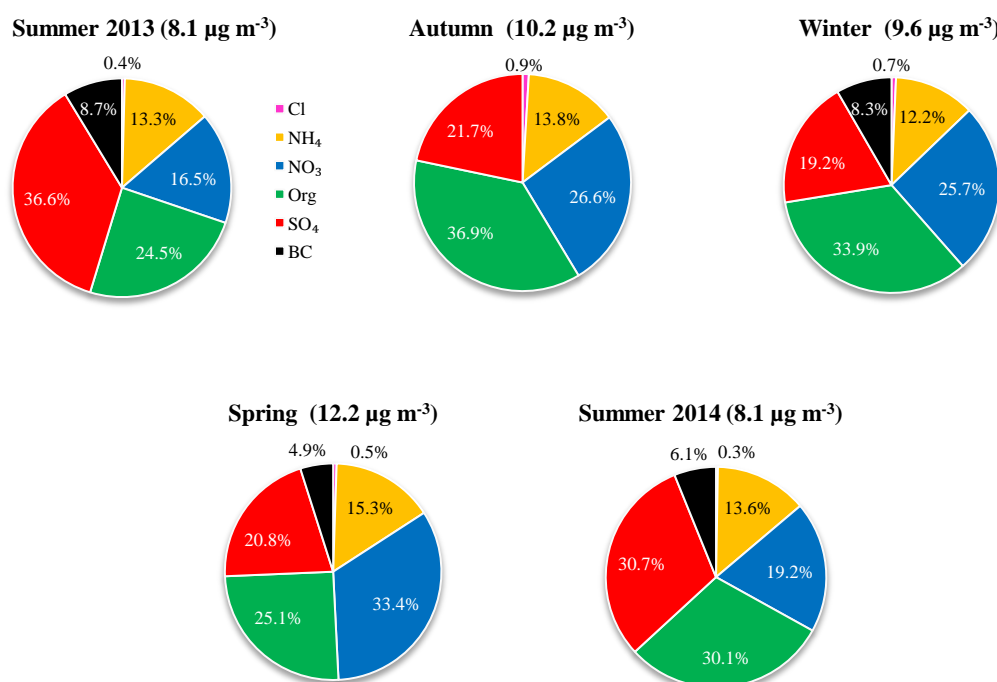


Figure 4-12 Seasonal variations of PM₁ species. BC measurements were not available for autumn 2013 (see section 4.1)

4.4 Analysis of PM₁ species by wind sectors

The four sectors defined in section 2.6.1 (marine, urban, industrial-urban, and industrial) are used to interpret the measured data separately, which should provide additional details on emission sources that are characteristic of each sector.

Figure 4-13 represents rose plots of the measured species in PM₁. For Cl and SO₄, higher concentrations are found between 225° and 270°, where the industrial zone is located. The average concentrations in this sector are 1.6 and 2.2 times higher than other sectors for Cl and SO₄, respectively. The potential industrial source of Cl may be industrial emissions of KCl from the steel industry (Hleis et al. 2013, Taiwo et al. 2014a) or industrial emissions of organic chlorine-containing species such as dichloromethane (DREAL 2012). Large SO₄ concentrations from the industrial sector (up to 48 µg m⁻³) could be due to primary emissions as particulate sulfate or the formation of secondary particles from the conversion of industrial emissions of SO₂ onto existing particles. The distributions of NO₃ and NH₄ are more homogeneous in all directions but higher concentrations (up to 27 and 21 µg m⁻³, respectively) are also observed from the industrial zone. They may be related to ammonium nitrate fertilizer or other industrial co-products such as (NH₄)₂SO₄ from gas treatment (ArcelorMittal 2008), but no clear origin is observed. Organics exhibit higher concentrations (up to 70 µg m⁻³) between 130° and 180° where the mixed industrial-urban sector is located. Urban emissions such as automobile exhausts, house heating and cooking could be an important organic source (Rogge et al. 1991, Rogge et al. 1993, Lanz et al. 2007, Mohr et al. 2009). BC is characterized by a homogeneous distribution in all directions when low concentrations (< 3 µg m⁻³) are observed. However, concentrations higher than 3 µg m⁻³, up to 17 µg m⁻³, are observed in air masses originating from the south and southeast directions, which is likely linked to urban combustion processes or ship emissions in the lock nearby. Seasonal rose plots of these six species are shown in Annex 4 (FigureA4-3). But no clearly seasonal variation of source direction could be observed.

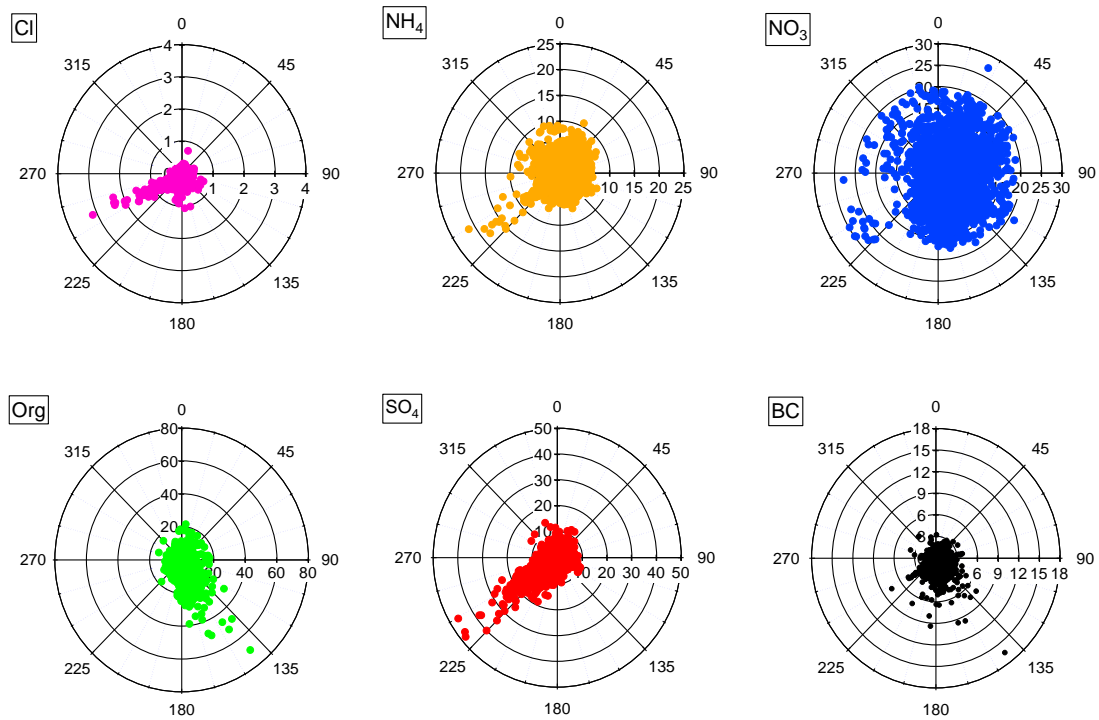


Figure 4-13 Rose plots of PM₁ species: Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) vs. wind direction (0-360°)

Rose plots of CO₂ and SO₂, two combustion tracers, are shown in Figure 4-14. A constant level of 388 ppm was subtracted from the CO₂ measurements to better highlight local CO₂ sources. A homogeneous distribution is observed for all directions with larger ΔCO_2 (about 30-60 ppm higher) for the industrial and industrial-urban sectors, which is consistent with a significant impact of fossil fuel combustion from vehicles and industries. It is interesting to note that a larger ΔCO_2 is also observed in the marine direction (0-45°), which is probably related to marine transport activities. The rose plot for SO₂ shows that major sources are located within the industrial sector and indicates that this species is a good indicator of industrial activities. The SO₂ concentration was 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ on average and reached up to 250 $\mu\text{g m}^{-3}$ in air masses of industrial origin, while concentrations lower than 7 $\mu\text{g m}^{-3}$ were observed for the other sectors. There is almost no correlation (not shown, r^2 near 0) between these two trace gases, indicating that they may be emitted by different sources.

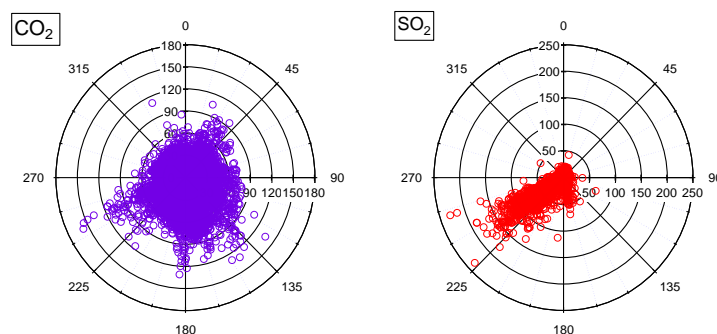


Figure 4-14 Rose plots of ΔCO_2 (see text) and SO_2 : Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) vs. wind direction ($0\text{-}360^\circ$)

Figure 4-15 shows the mass concentration and chemical composition of PM_{10} averaged over the entire campaign for the four wind sectors defined above (marine, urban, industrial and industrial-urban).

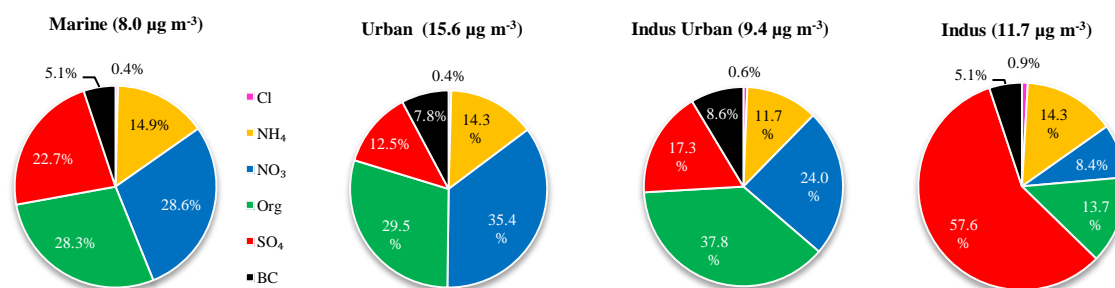


Figure 4-15 Mass concentration and chemical speciation of NR- PM_{10} for the 4 sectors

As mentioned above, the average concentration for all the sectors together is $9.4 \pm 9.1 \mu\text{g m}^{-3}$ with significantly higher concentrations for the industrial ($11.7 \pm 8.8 \mu\text{g m}^{-3}$) and urban ($15.6 \pm 9.5 \mu\text{g m}^{-3}$) sectors, and a lower concentration for the marine sector ($8.0 \pm 8.5 \mu\text{g m}^{-3}$). The organic fraction contributes from 28% to 38% of the PM_{10} , with the exception of the industrial sector for which the aerosol composition is enriched in sulfate (only 14% organics). Note that a higher organic fraction for the industrial-urban sector is probably due to a storage facility of petrochemical products or food industries in this area. For inorganic species, the ammonium contribution is similar between all sectors ($\approx 14\%$) and non-refractory chloride (therefore non-marine) represents less than 1% of the mass concentration. For chloride, The small but significantly higher contribution from the industrial sector reflects the presence of sources already identified in other campaigns in this area, e.g. the use of KCl in the steel process (Hleis et al. 2013, Taiwo et al. 2014a). Nitrate and sulfate contributions are more variable between the different sectors, with contributions ranging from 8-35% for NO_3 and 13-58% for SO_4 . The urban and industrial sectors stand out from other sectors by

exhibiting the highest contributions for nitrate (about 35%) and sulfates (about 58%), respectively. As mentioned previously, these higher contributions may be due to higher emissions of NO_x (NO and NO₂) and SO₂ in the urban and industrial sectors, respectively. BC contributes about 5% for marine and industrial sector, while it reaches 8 to 9% in urban and industrial-urban sectors where the traffic and wood burning could have more contributions. Their diurnal variations (Annex 4, FigureA4-4) are presented briefly here: the marine sector exhibits no significant peak for all species; the urban and Indus-urban sectors exhibit morning and afternoon traffic peaks for BC. High concentrations (6-7 µg m⁻³) of organic and nitrate are found in the urban sector. The SO₄ concentration (up to 9 µg m⁻³) is elevated in the industrial sector, especially during nighttime.

In order to determine the acidity of the sampled aerosols, which is linked to the age of particulate sulfates and nitrates, a predicted concentration of NH₄ is calculated from the sum of chloride, nitrate and sulfate ions assuming neutral aerosols. These ions are combined with ammonium in a neutral aerosol to form NH₄Cl, NH₄NO₃ and (NH₄)₂SO₄.

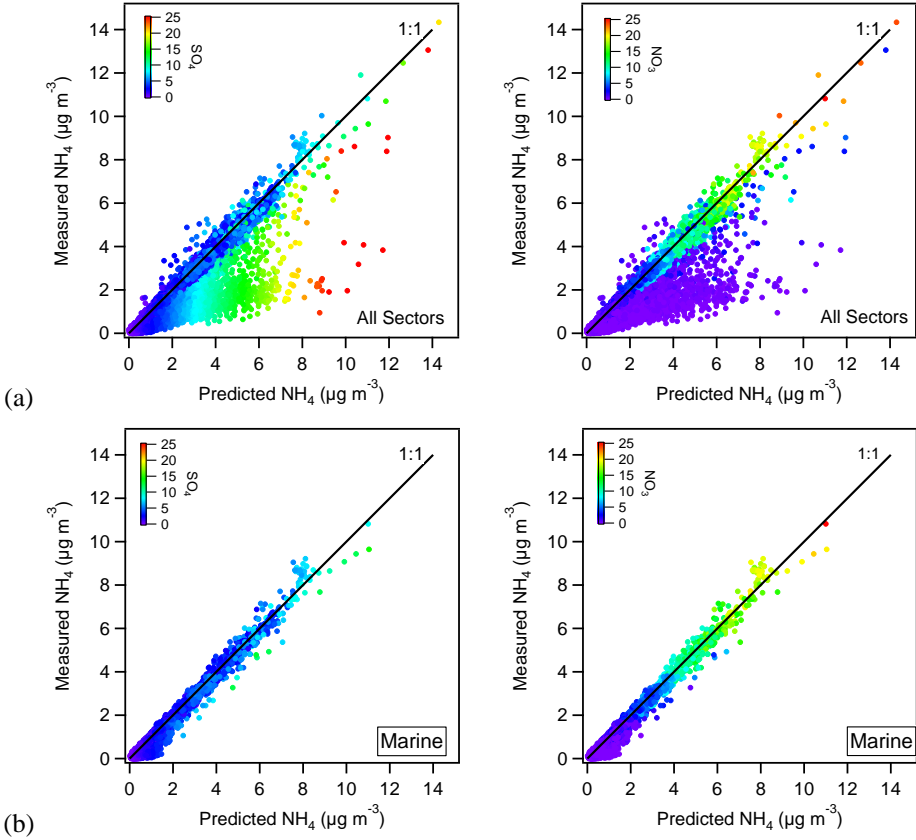
$$NH_{4,predict} = 18 \times \left(\frac{SO_4}{96} \times 2 + \frac{NO_3}{62} + \frac{Cl}{35.5} \right) \quad (\text{Eq. 2-26})$$

The calculated value (NH_{4,predict}) is then compared to the measured NH₄ concentration. If the two values are similar, the particles are fully neutralized. Particles are considered “more acidic” if the measured concentration is lower than the predicted value, since the imbalance indicate that acidic compounds such as H₂SO₄, HNO₃ or HCl are likely present on the aerosol.

Figure 4-16 displays the correlation between the measured and predicted (Eq. 2-26) NH₄ concentrations for all sectors together, with the data colored by SO₄ (left plot) and NO₃ (right plot) concentrations. All the concentrations higher than 25 µg m⁻³ are included in the red color. Note that as Cl is a minor fraction (<1%) of NR-PM₁, the contribution of HCl to the aerosol acidity is negligible. When the points are scattered around the 1:1 line, the measured and predicted concentrations are in good agreement, indicating that the aerosol is in a neutral state. When the points are significantly below the 1:1 line, there is an overestimation of the predicted concentrations. As mentioned above, this overestimation may be due to the presence of acidic species in the particles, which may be characteristic of "fresh" emissions. The color coding in Figure 4-16a indicates that aerosols are acidic when sulfate concentrations are high. In contrast, it is interesting to see that the aerosol acidity is not correlated to high nitrate

concentrations. This observation suggests that the aerosol acidity is driven by acidic compounds containing sulfate and compounds containing nitrate are not involved.

The same analysis is displayed for the four wind sectors in Figure 4-16b-e. For the marine and urban sectors, the aerosols are well neutralized and SO_4 concentrations are low (4-5 $\mu\text{g m}^{-3}$ on average). NH_4 is therefore mainly associated with NO_3 . The industrial sector show strong deviations from the 1:1 line, with higher acidity levels correlated to SO_4 concentrations (Figure 4-16e). This observation suggests that acidic aerosols are due to “fresh” industrial emissions of sulfur compounds. NO_3 exhibits low contributions in these acidic particles. It is interesting to note that the industrial-urban sector shows a transition behavior between the industrial and urban sectors.



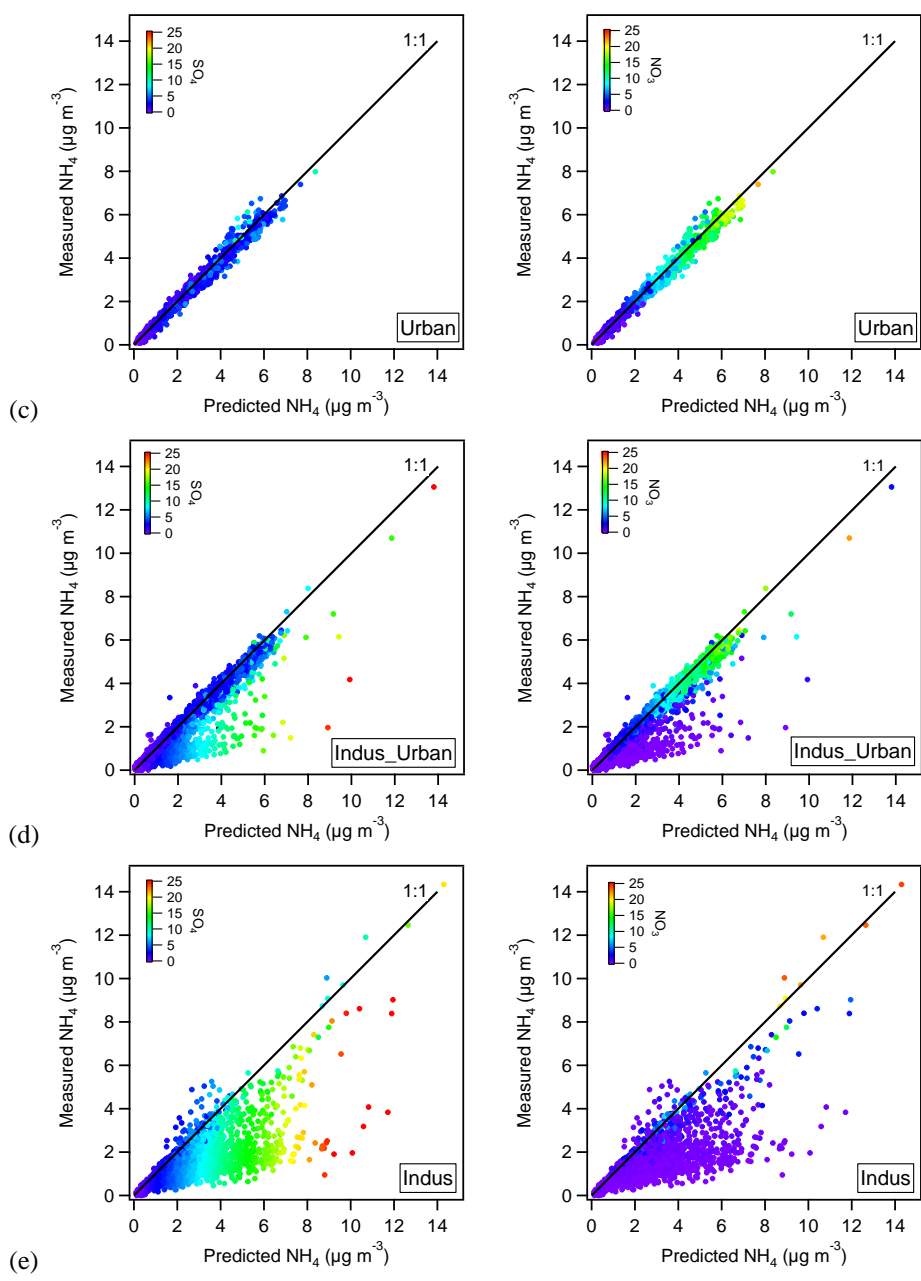


Figure 4-16 Correlation between measured and predicted NH₄ from 15 July 2013 to 10 September 2014. Observations are colored depending on the sulfate (left) and nitrate (right) content (µg m⁻³)

In order to investigate the influence of acidity on NR-PM₁ composition, we plotted the measured-to-predicted NH₄ ratio in box plots for the entire campaign and the four sectors (Figure 4-17a). A ratio of 0.75 was used to select the more acidic particles. This ratio can be seen as a rough indicator of an equal number of moles of (NH₄)₂SO₄ and NH₄HSO₄ (Zhang et al. 2005b). The neutralized particles were defined for a ratio ranging from the mean value of 0.85 to the 90th percentile of 1.07. The “more acidic” and “neutralized” periods account for

22% and 41% of the total sampling time, respectively. The rest of the data points falls into a mildly acidic regime and are not analyzed separately.

Figure 4-17b and c represent the average composition of “neutralized” and “more acidic” particles. Compared to those considered as neutralized, the “more acidic” particles represent only half the mass. However, the acidic particles contain more SO_4 (58% compared to 17%), which is consistent with the above discussion. The neutralized particles contain more nitrates (34% compared to 7%), which suggest that NO_3 is mainly in the form of NH_4NO_3 , probably because of displacement of HNO_3 by H_2SO_4 in the competition for NH_3 (West et al. 1999). More details about this process have been given in Chapter 1 (section 1.2.4).

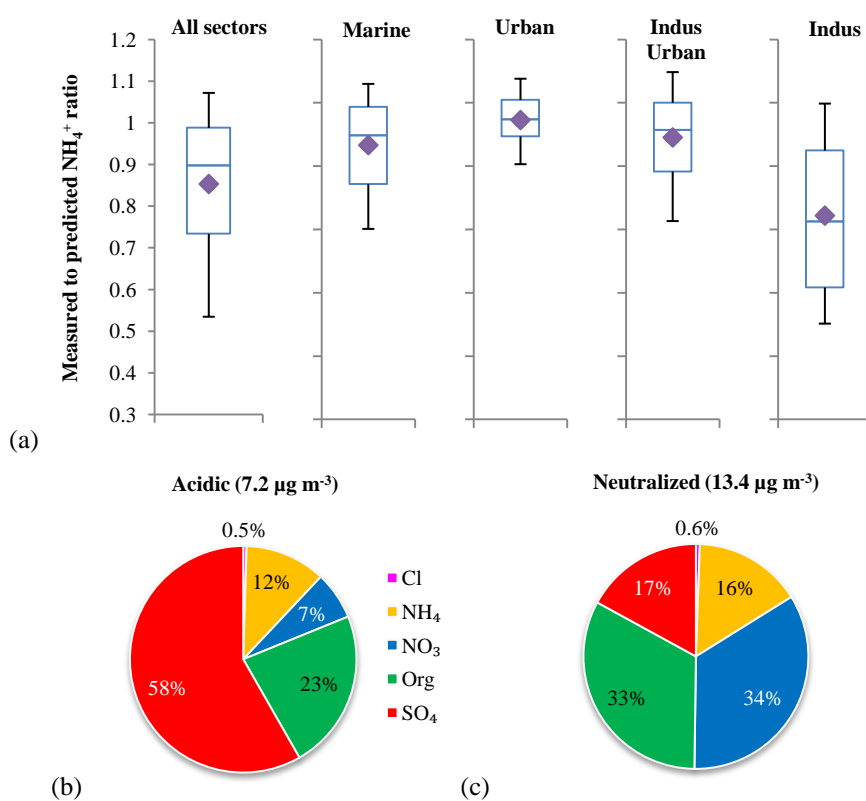


Figure 4-17 (a) Box plots of the measured-to-predicted NH_4 ratio for the entire study and the 4 sectors. The data bin corresponds to mean (Diamond), median (horizontal line), 25th and 75th percentiles (lower and upper box), and 10th and 90th percentiles (lower and upper whiskers). (b) Acidic particles characterized by a ratio lower than 0.75 (c) Neutralized particles characterized by a ratio ranging from 0.85 (mean value) to 1.07 (90th percentile).

4.5 Influence of meteorological conditions on ground-based measurements

Since the measurements were performed at the ground level while different types of emissions can be found in the studied area (ground-level sources, plumes from chimney...), the ground-based observations may be impacted by atmospheric turbulences (see section

1.2.2). It is therefore important to examine the influence of atmospheric microphysical parameters on the measured concentrations to better understand how emission sources can impact the receptor site.

In previous studies, σ_w has been reported as a good indicator for atmospheric vertical turbulences (Xiang et al. 2012). This parameter has been defined in section 1.2.4.1. When σ_w is high, the vertical turbulence is strong and efficient mixing occurs within the boundary layer. Figure 4-18 shows how the concentration of six species (chloride, ammonium, nitrate, organics, sulfate and BC) in PM_{10} and two trace gases (CO_2 and SO_2) correlate with σ_w . This analysis has been performed using four bins of σ_w (0-0.5, 0.5-1, 1-1.5 and $\geq 1.5 m s^{-1}$).

Most species' concentrations decrease with higher σ_w values (NH_4 , NO_3 , Org, BC and CO_2), which suggests that the emission sources are located at the ground level (in contrast to elevated sources such as industrial chimney). When the vertical turbulence is stronger, the ground level pollutants are dispersed in altitude (dilution effect) and their concentrations are therefore reduced at the ground level.

However, sulfate and SO_2 show an opposite trend, their concentrations increase significantly with σ_w . This observation is very significant for SO_2 , whose mean concentration raises from 5 to 30 $\mu g m^{-3}$ from low (0-0.5 $m s^{-1}$) to high ($\geq 1.5 m s^{-1}$) σ_w values. This behavior is consistent with emissions at elevated altitudes (in contrast to ground-level emissions). When the vertical turbulence is weak, a pollution plume travels in a stable layer at an altitude that cannot be detected at the ground level. However, when the vertical turbulence is strong, the vertical mixing movements bring the emissions to the ground level. It is interesting to see that the distance between the median and the 75th percentile is larger than the distance between the median and the 25th percentile, which reflects typical pipe emissions. For chloride, the observed trend seems to indicate that ground-level and higher level sources were impacting the measurement site.

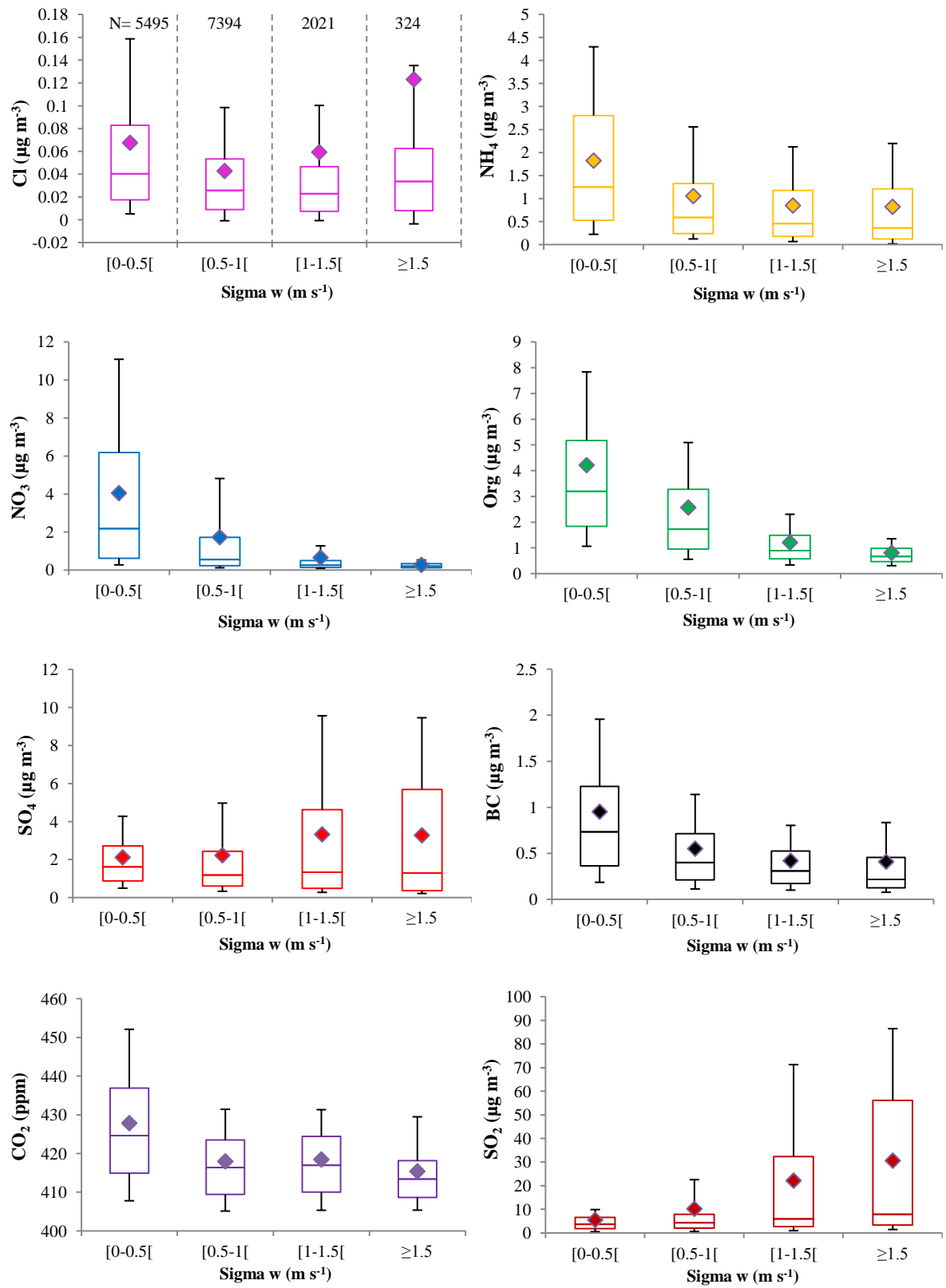


Figure 4-18 Concentration trends with σ_w . Data bins correspond to the mean (Diamond), median (horizontal line), 25th and 75th percentiles (lower and upper box), and 10th and 90th percentiles (lower and upper whiskers).

The wind speed is another important parameter, which directly influences the dispersion of pollutants (Figure 4-19).

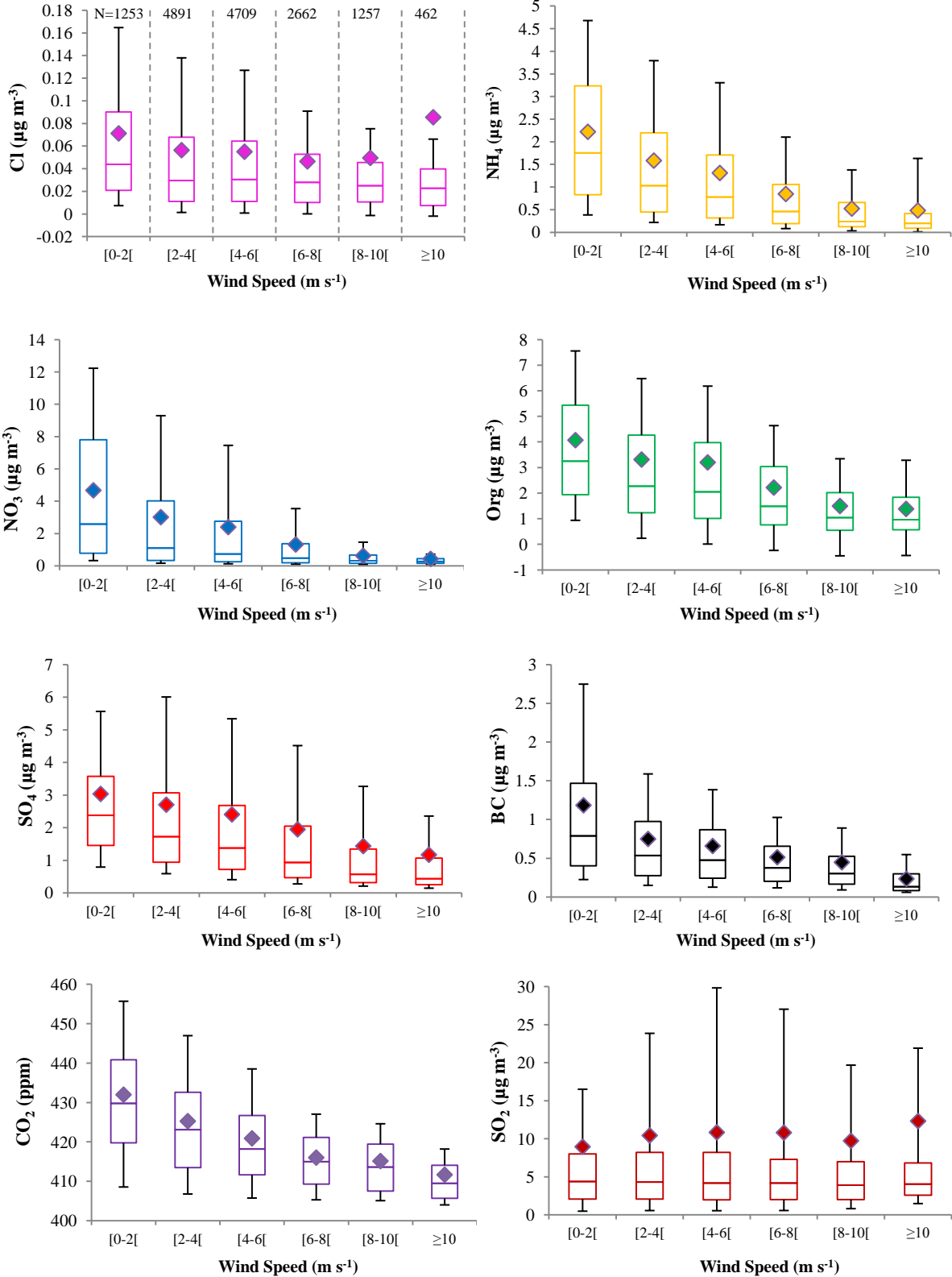


Figure 4-19 Concentration trends with wind speed. Data bins correspond to the mean (Diamond), median (horizontal line), 25th and 75th percentiles (lower and upper box), and 10th and 90th percentiles (lower and upper whiskers).

Investigating the impact of different micro-meteorological parameters separately is not straightforward since these parameters are not independent from each other. For instance, Figure A4-5 (Annex 4) shows that wind speed and σ_w are correlated together and the tendencies described above for σ_w are also expected for the wind speed.

Higher wind speed values should cause an important dilution effect, which could lead to lower concentrations for species emitted at the ground level. Indeed, Figure 4-19 shows that the concentration of most PM_{10} species and trace gases, with the exception of Cl and SO_2 , decreases with the wind speed. The bin heights also decrease, suggesting that the concentrations are more homogeneous under high wind speed conditions. The low wind speed ($<2 \text{ m s}^{-1}$) is usually related with low vertical turbulence ($\sigma_w < 1 \text{ m s}^{-1}$). Species emitted by ground level sources should therefore present higher levels in such stable atmosphere conditions.

For SO_2 , there is no evident variation between different wind speeds, which seems to indicate again that important emissions occur in altitude. Indeed, very high wind speed ($>12 \text{ m s}^{-1}$) are usually linked to higher turbulence ($\sigma_w > 1 \text{ m s}^{-1}$) (Annex4, FigureA4-5a). The distance between emission sources and the receptor site is fixed. As a consequence, when the wind speed is higher, the conversion time of SO_2 to particulate SO_4 is shorter and the SO_4 concentration may decrease with the wind speed as seen in Figure 4-17. However, SO_2 concentrations measured at the receptor site are the result of emission sources from all wind directions, such as ship emissions from the marine sector or industrial emissions. A specific analysis focusing only on the industrial sector will be discussed in the next section (4.6) to investigate the SO_2 -to- SO_4 conversion.

For chloride, the concentration decreased slightly with wind speed from 0 to 8 m s^{-1} . For wind speed values higher than 10 m s^{-1} , the average concentration seems to increase, even if the median value remains stable. This behavior is similar to the trend observed with σ_w and also indicates both ground- and higher altitude-level sources.

Temperature can also influence the pollutant behavior in different ways (Figure 4-20).

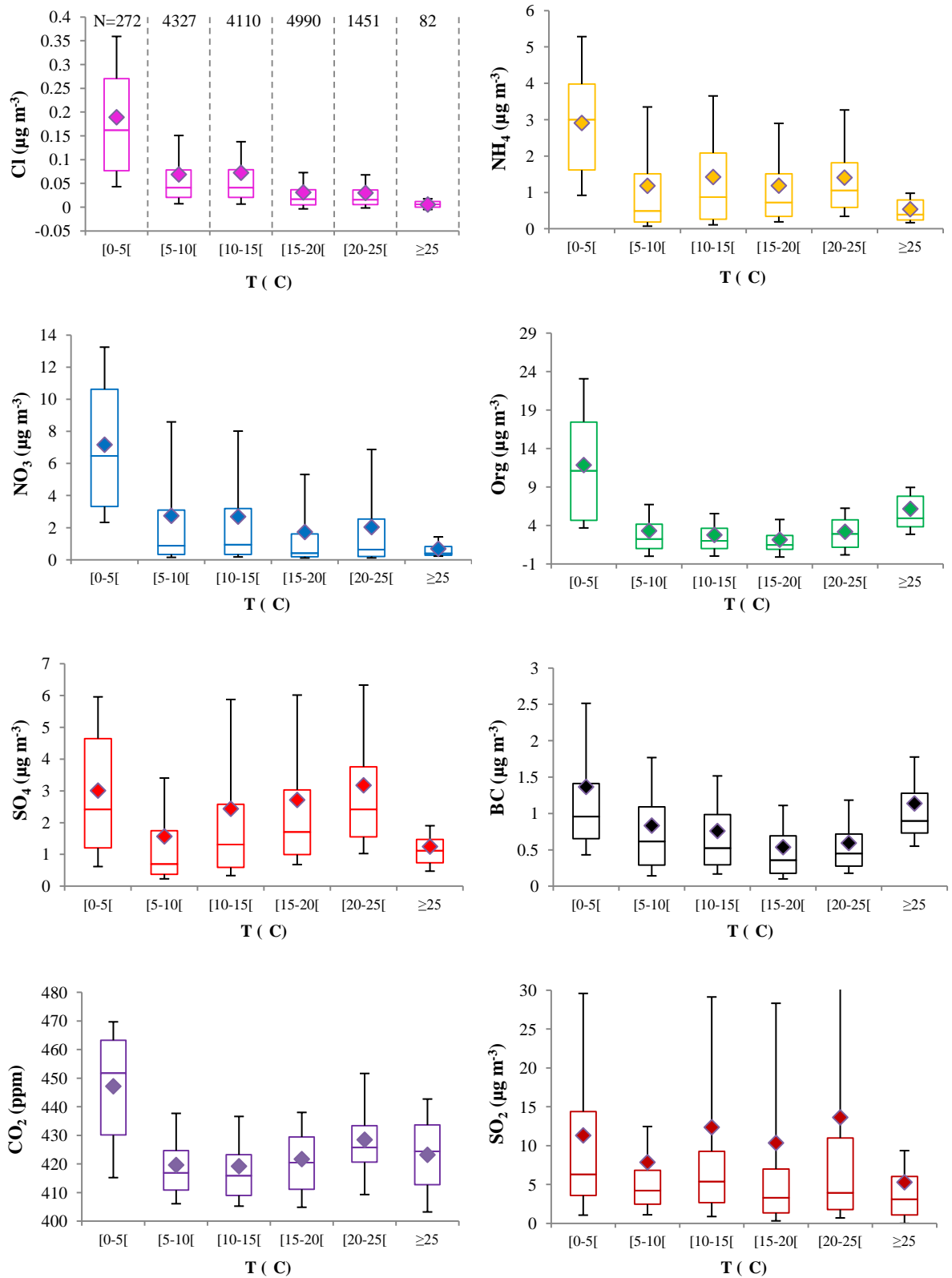


Figure 4-20 Concentration trends with temperature. Data bins correspond to the mean (Diamond), median (horizontal line), 25th and 75th percentiles (lower and upper box), and 10th and 90th percentiles (lower and upper whiskers).

The highest concentrations are found at low temperature (0-5°C) for all species. Several reasons could explain this observation. Firstly, low temperatures (0-5°C) correspond to low turbulences ($\sigma_w < 0.5 \text{ m s}^{-1}$) (Annex4 FigureA4-5c) and relatively low wind speed ($< 8 \text{ m s}^{-1}$) (Annex4 FigureA5f). Such stable conditions lead to an accumulation of pollutants at the ground level. In addition, these low temperatures are characterized by high humidity ($> 80\%$) (Annex4 FigureA4-5e), which could favour gas-particulate phase conversion. Secondly, the partitioning of semi-volatile species between gas and aerosol phases will depend on temperature. Some organic species are also semi-volatile, with a partitioning favoring the particle phase when the temperature is low. In the literature, low temperatures are found to favour secondary organic aerosol formation (Takekawa et al. 2003). For example, a decrease of 10 °C was reported to lead to an increase of SOA formation rate by 20–150% estimated by an absorptive-partitioning model (Sheehan and Bowman 2001). Thirdly, emissions from the urban sector can be more intense during cold periods due to house heating and automobile cold starts, resulting in higher concentrations of organics and BC at low temperature.

For temperatures between 5 and 25°C, the influence of this parameter on the measured concentrations is difficult to assess. Indeed, a large range of wind speed, σ_w and RH are observed. At high temperatures ($T \geq 25^\circ\text{C}$), most species (Cl, NH_4 , NO_3 , SO_4 and SO_2) exhibit their lowest concentrations, except for organics and BC. NO_3 is a semi-volatile aerosol species which starts evaporating around 20°C and which is only found in the gas phase for temperatures higher than 25°C (Schaap et al. 2004). Other secondary inorganic species may be low due to low RH ($< 70\%$) (Annex4 FigureA4-5e), which can lead to less efficient aqueous phase gas-particle conversions. In contrast, organics and BC exhibit higher concentrations that are probably due to summer time photooxydation from gas-phase precursors (Kroll et al. 2006) and intense ship traffic, respectively.

4.6 SO₂ to SO₄ conversion

Gaseous SO_2 and particulate SO_4 pollution roses (Figure 4-13 and Figure 4-14) indicate that high concentrations observed at the receptor site are mainly originating from the industrial sector (226°- 270°). In Figure 4-21a, time series of SO_2 and SO_4 are shown together with wind speed and direction from 10 August 2013 to 19 August 2013. The grey shaded area in the top panel corresponds to the industrial sector. This figure shows a good correlation between SO_2 and SO_4 , which is confirmed by the scatter plot displayed in Figure 4-21b ($r^2 =$

0.67). When the wind originates from other sectors (outside of the grey area), only low concentrations of SO_2 ($< 8 \mu\text{g m}^{-3}$) and SO_4 ($< 2 \mu\text{g m}^{-3}$) are observed. These results suggest that both SO_2 and SO_4 are emitted by the same sources. The background level of SO_4 (i.e. without industrial emissions) within the industrial sector is close to $2 \mu\text{g m}^{-3}$ (intercept of the scatter plot).

In the absence of direct measurements of industrial emissions, it is likely that some of the particulate sulfate is directly produced during industrial processes, in particular as by-products of the coke oven used to feed the three blast furnaces of the main steelworks in the area. However, a rapid conversion of gaseous SO_2 into particulate sulfate, as discussed in chapter 1 (section 1.1.2.4), could also contribute to the large sulfate concentrations observed at the measurement site when the wind originates from the industrial sector. Here, we briefly remind that atmospheric oxidation of SO_2 can take place both in the gas and aqueous phases to form H_2SO_4 , which then leads to new particle nucleation or growth (Khoder 2002). Sulfuric acid can subsequently react with ammonia in the aerosol phase to form ammonium sulfate (Matsumoto and Tanaka 1996).

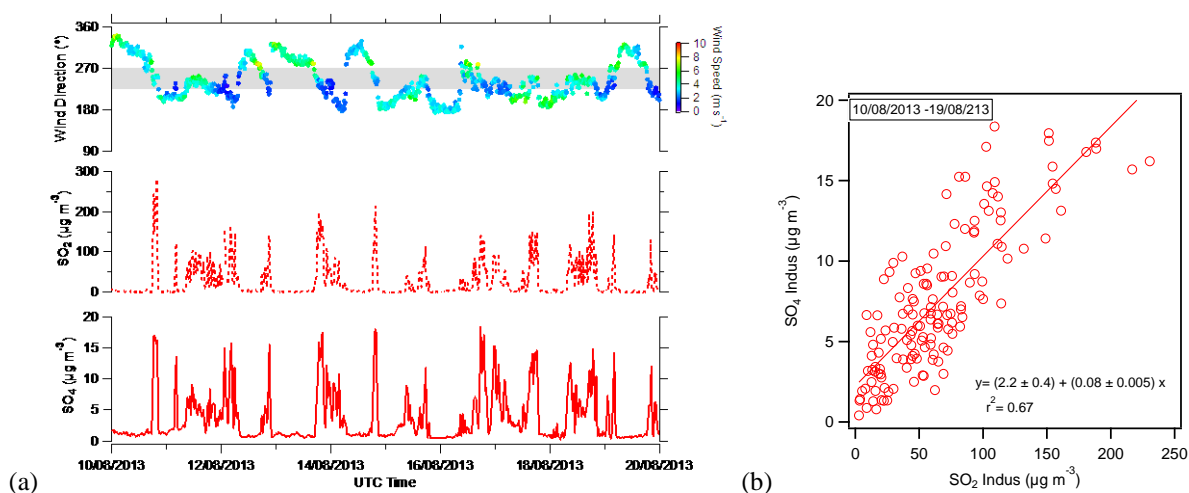


Figure 4-21 (a) Correlations between wind direction, SO_2 and SO_4 from 10-19 August 2013 (grey zone corresponding to industrial sector: 225° to 270°); (b) scatter plot of SO_4 versus SO_2 for the industrial sector (errors of slope and intercept are 1σ)

To assess whether the conversion of SO_2 into SO_4 was of importance during this study, the influence of several microphysical and meteorological parameters, i.e. atmospheric vertical turbulence (σ_w), wind speed, relative humidity and temperature, on SO_2 , SO_4 and the particulate sulfur fraction has been investigated. The latter is defined as the ratio of particulate sulfur to total sulfur (S_p/S_{tot}), which is calculated as:

$$\frac{S_p}{S_{tot}} = \frac{[O_4] \times \frac{32}{96}}{[O_2] \times \frac{32}{64} + [O_4] \times \frac{32}{96}} \quad (\text{Eq. 4-1})$$

S_p/S_{tot} only takes into account the sulfur content and is not influenced by the oxygen content.

Figure 4-22 displays the influence of vertical turbulence and wind speed on SO_2 , SO_4 and S_p/S_{tot} .

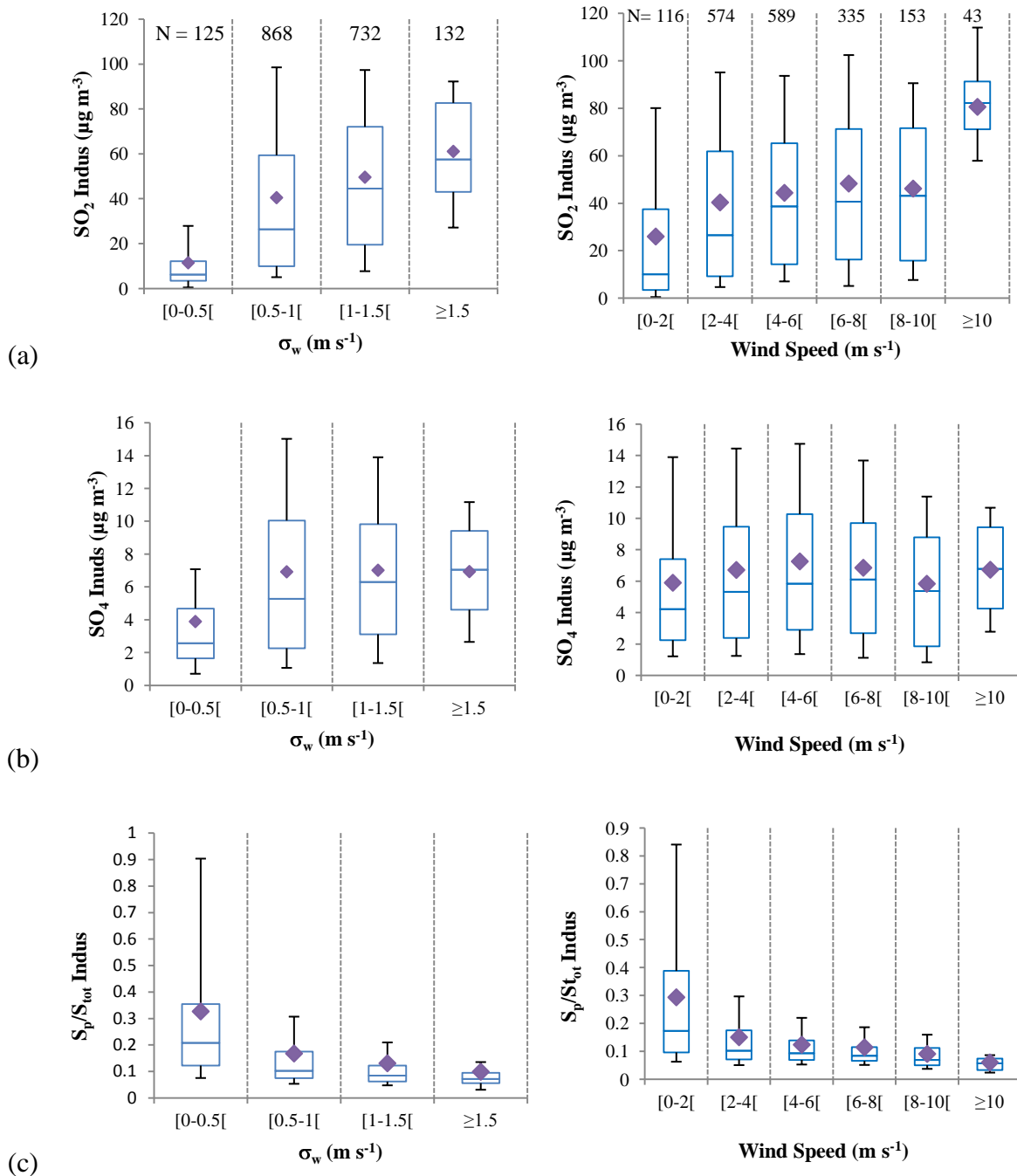


Figure 4-22 Relationships between (a) SO_2 Indus, (b) SO_4 Indus, and (c) the ratio of particulate sulfur to total sulfur (see text) with σ_w (left) and wind speed (right).

For both SO₂ and SO₄, higher σ_w values lead to higher concentrations (Figure 4-22a and b left). As previously discussed, this can be explained by elevated emission sources such as plumes from industrial chimneys, which can reach the ground surface after dispersion by the strong vertical turbulence. This behavior had already been observed for VOCs at the same site (Xiang et al. 2012). In contrast, S_p/S_{tot} decreases with σ_w (Figure 4-22c left), which suggests that the SO₂ to SO₄ conversion is not favored under high turbulence conditions. As shown in Figure 4-22a, b, and c (right side), similar results are observed when the wind speed influence is investigated. It is speculated that high wind speeds lead to a strong dilution of the plumes and shorter interaction times between SO₂ and aerosols, which will disfavor the conversion kinetic. The large S_p/S_{tot} ratio observed at low wind speeds (0-2 m s⁻¹) may suggest a significant conversion of SO₂ into SO₄ under these conditions.

In the atmosphere, particulate sulfate is mainly produced during aqueous phase oxidation of SO₂ into SO₄ (Saxena and Seigneur 1986) (see section 1.2.4). Thus, the humidity of ambient air could play an important role in the conversion process. The influence of relative humidity on S_p/S_{tot} is shown in Figure 4-23 (left).

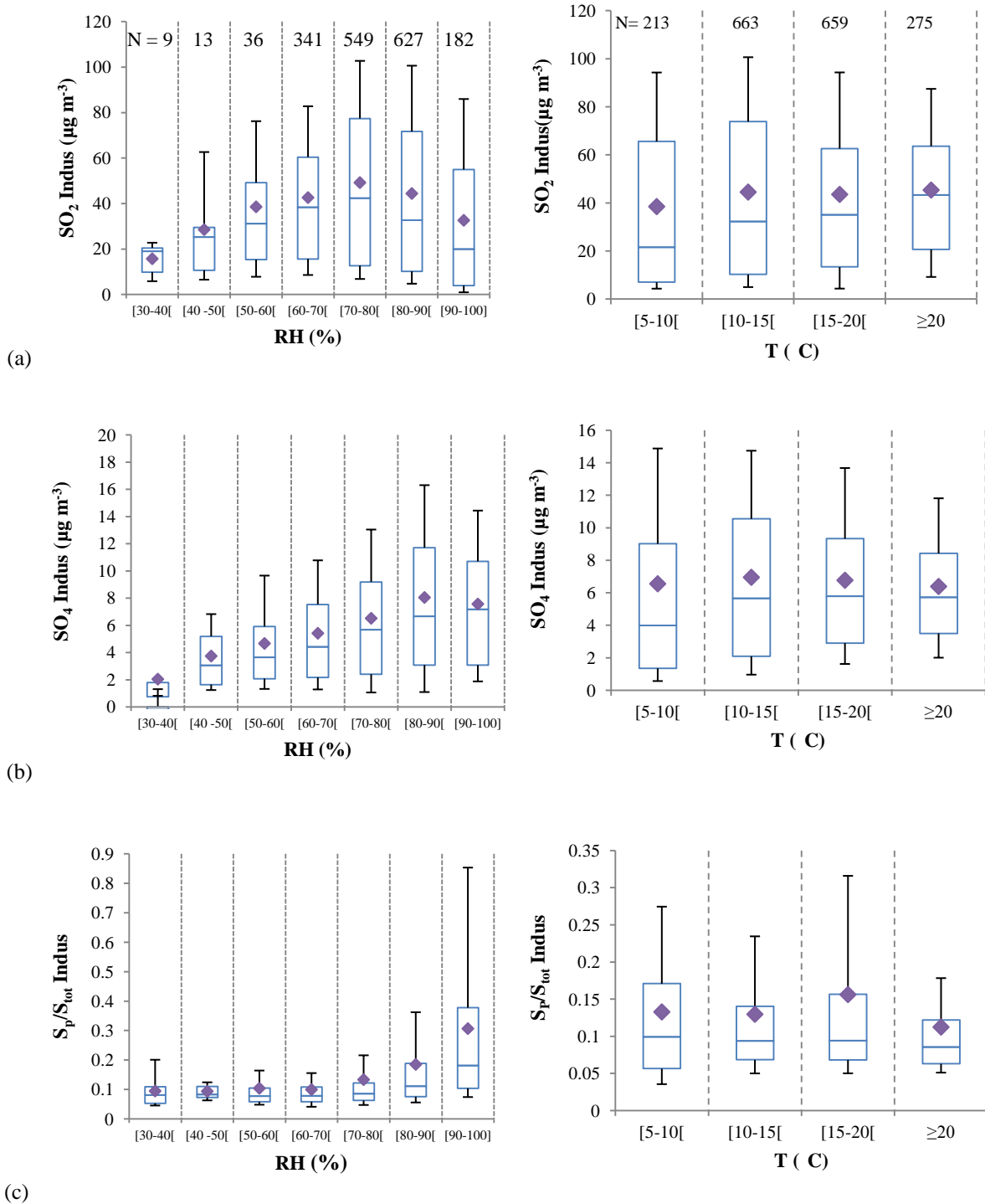


Figure 4-23 Relationships between (a) SO₂ Indus, (b) SO₄ Indus, and (c) the ratio of particulate sulfur to total sulfur (see text) with relative humidity (left) and temperature (right).

Figure 4-23a shows that the SO₂ concentration increases with relative humidity until about 80%. This concomitant increase in RH and SO₂ could be due to industrial plumes since these plumes are likely emitted with large concentrations of both water and SO₂. Interestingly, the SO₂ concentration starts decreasing (Figure 4-23b) when RH is higher than 80%, but an

opposite trend is observed for SO₄. This behavior could be related to a higher rate of SO₂ conversion at high humidity. In Figure 4-23c, the S_p/S_{tot} ratio clearly shows that the particulate sulfur fraction is almost constant (about 0.1 with low dispersion of the values) for low RH conditions (RH<70%) while the sulfur content is shifted from the gas phase to the particulate phase when RH is higher than 70% (S_p/S_{tot} increases to 0.3 at 90-100% RH). The impact of temperature is also displayed in Figure 4-23 (right) for a large range of values (5-25°C). No significant trend is observed for both SO₂ and SO₄ and the S_p/S_{tot} ratio. Interestingly, an early study of sulfate particles from a power plant reported that temperature is not a key parameter which can influence the SO₂-to-SO₄ conversion rate in plumes (Dittenhoefer and de Pena 1978). However, another study reported that higher temperatures result in higher conversion rates (Eatough et al. 1994). Our observations seem to indicate that the dependency with RH is more important than with ambient temperature.

To better understand the multi-influence of humidity and vertical turbulence (σ_w) on the conversion process, the examination of the RH dependence of the S_p/S_{tot} ratio was carried out using four bins of σ_w (0-0.5, 0.5-1, 1-1.5 and ≥ 1.5 m s⁻¹) (Annex 4, FigureA4-7). This analysis shows that the S_p/S_{tot} ratio increases significantly with RH for each bin of σ_w , except for the last bin ($\sigma_w > 1.5$ m s⁻¹) where the change is not clear. Interestingly, higher conversion ratios seem to be observed for low values of σ_w , which may be due to lower wind speed values, and as a consequence, longer conversion times between the emission source and the measurement site. So we can conclude that high RH (> 70%) and relatively low σ_w values (<1m s⁻¹) are the best conditions for an efficient SO₂-to-SO₄ conversion rate. Because this is not a simple linear process, this does not prevent other conditions to be also favorable to the conversion. Highest SO₂ concentrations are also measured for high σ_w ($\sigma_w \geq 1.5$ m s⁻¹) and high wind speed (≥ 10 m s⁻¹), which could favor SO₂ rapid transport to our site from an above layer. But high wind speeds which can bring huge amounts of SO₂, also reduce the conversion time and thus do not promote SO₄ production. The highest SO₄ is linked to high σ_w ($\sigma_w \geq 1.5$ m s⁻¹) and high RH (>80%), when large amounts of SO₂ reach the site due to vertical turbulence and high RH enhances SO₂ conversion.

However, the SO₂-to-SO₄ conversion in the atmosphere is due to different oxidation pathways (gas phase, aqueous phase, heterogeneous; more details see section 1.2.4). The conversion processes and their rates are not only dependent on micro-meteorological parameters, but are also influenced by local oxidation conditions (H₂O₂, ozone, hydroxyl radical...) and the presence of catalytic materials in the particles (Fe, Mn). A full assessment

of the SO_2 -to- SO_4 conversion would require investigating these additional chemical parameters.

4.7 Preliminary results of the Short Observation Period (SOP)

In this part, preliminary results of the Short Observation Period (SOP) performed during July 2014 (see chapter 2, section 2.6.2) are briefly presented below to highlight how this campaign will help interpreting the aerosol measurements made during the LOP.

4.7.1 NR- PM_{10} measured by HR-ToF-AMS and ACSM

First, the time series of NR- PM_{10} (total mass with 5 species) measured by ACSM (filled areas) and AMS (circles) are shown in Figure 4-24.

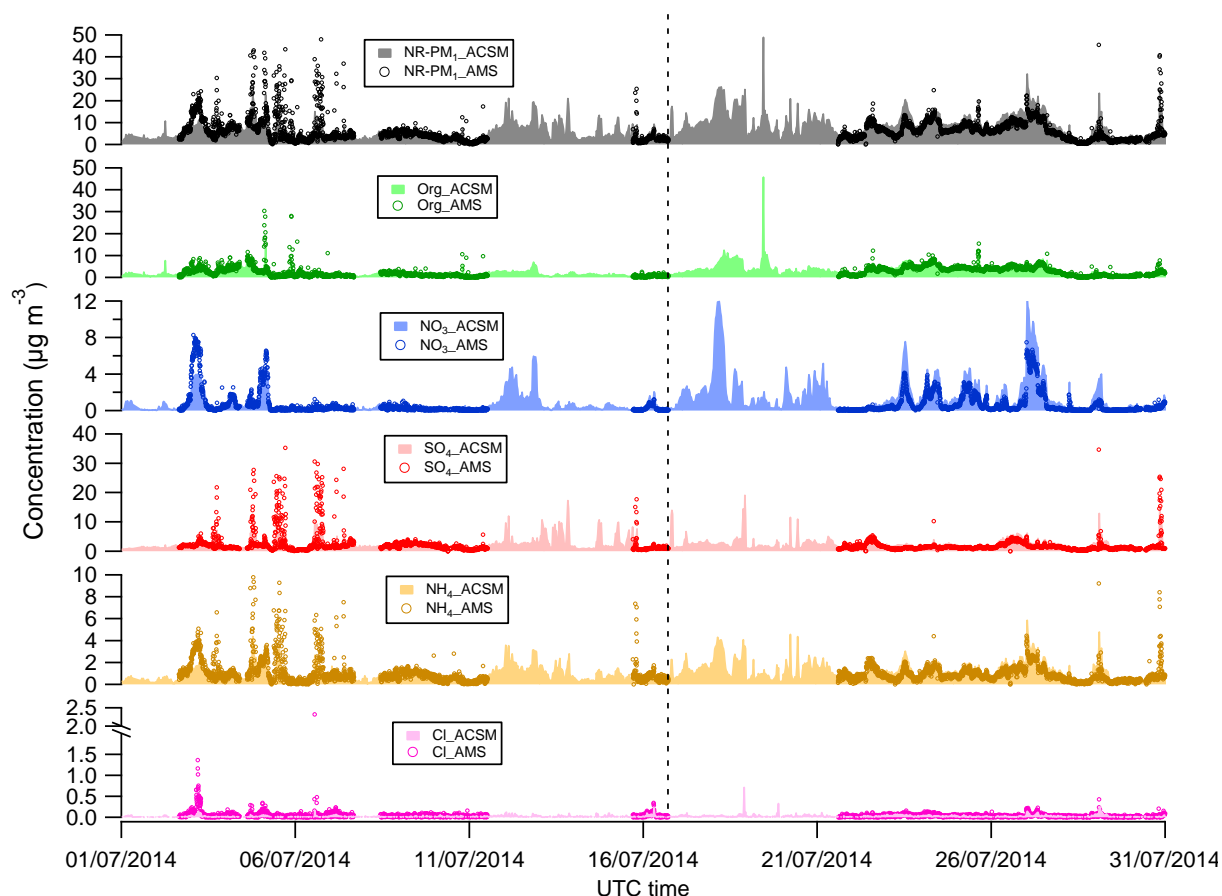


Figure 4-24 Time series of NR- PM_{10} (total mass, Org, NO_3 , SO_4 , NH_4 , and Cl) measured by AMS and ACSM during the SOP (the dash line separates two periods, before and after the AMS primary pump change)

In general, AMS and ACSM measurements show similar variation trends for all species. The total NR-PM₁ measured by AMS reaches about 50 µg m⁻³. Organics, sulfate, nitrate and ammonium all contribute significantly to NR-PM₁ and only chloride remains a minor fraction, however with a visible dynamic variation. During the first half of July (1-16 July), all species measured by AMS have higher concentrations than ACSM measurements. On the contrary, during the second part of the SOP (after the AMS primary pump was changed), AMS measurements are lower than ACSM ones. In order to better compare the differences between AMS and ACSM measurements, the scatter plots of each species are divided into these two periods (Figure 4-25).

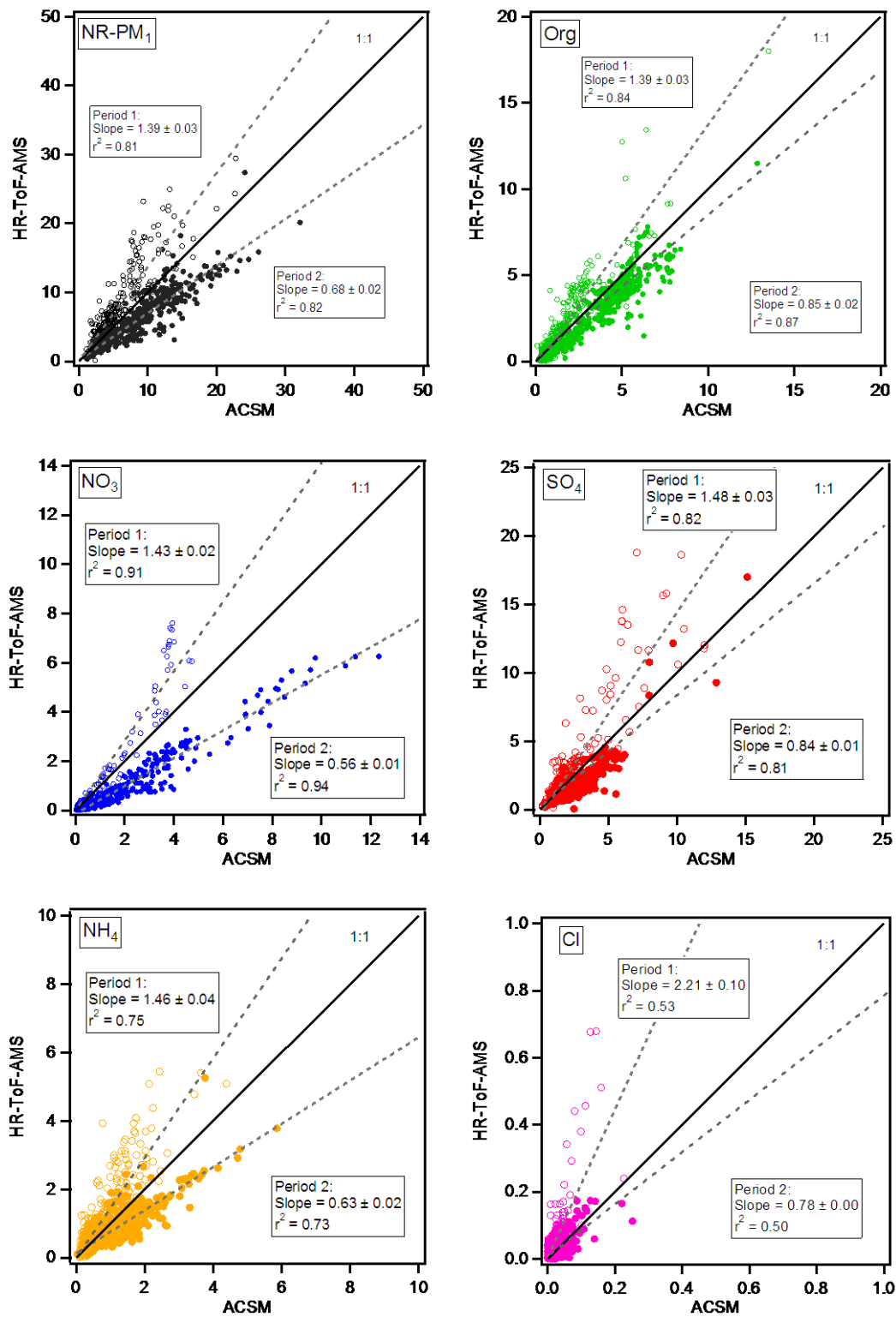


Figure 4-25 Comparison between NR-PM₁ and individual particulate species (Org, NO₃, SO₄, NH₄, Cl) measured by AMS and ACSM for the two SOP periods: July 1-16 (period 1: empty symbols); July 16-31 (period 2: filled symbols). The dashed lines correspond to linear least-square fits through the two datasets and the solid one to the 1:1 line.

The slopes of the first period varied between 1.39 and 1.48 for SO₄, Org and NH₄, while Cl had a slope of 2.2, which means HR-ToF-AMS tended to overestimate NR-PM₁ chemical concentrations by 40% to 100%. After the pump change in the AMS, during the second period, the slopes are between 0.56-0.85 for all species, which is relatively good for organics (0.85), SO₄ (0.84) and Cl (0.78), while NO₃ (0.56) and NH₄ (0.63) are significantly lower than ACSM measurements.

The r^2 did not change significantly between the two periods. Good correlations are found for all species with $r^2 = 0.73-0.92$, except for chloride (~ 0.5). This weak value could be explained by: (i) low concentration levels at the site which are close to the ACSM limit of detection ($0.011 \mu\text{g m}^{-3}$ for 30 min averaging) (Ng et al. 2011b); (ii) instrument-dependent vaporization of chloride on the heater/ion source (Crenn et al. 2015b).

These differences can be partly explained by the uncertainties of the instruments. The AMS have higher mass and time resolution than ACSM. The time resolution of the AMS is typically 5 min in ambient conditions while ACSM is about 30 min. The HR-ToF-AMS has better detection limits (22, 5.2, 2.9, 38 and 12 ng m^{-3} for organics, sulfate, nitrate, ammonium and chloride, respectively, for even 1 min time resolution) (DeCarlo et al. 2006a). The detection limits for ACSM are 148, 24, 12; 284 and 11 ng m^{-3} for organics, sulfate, nitrate, ammonium and chloride, respectively, which is 4-10 times higher than the AMS except for chloride. Besides, in the ACSM intercomparison study (Crenn et al. 2015b), uncertainties between 13 Q-ACSM concentration measurements were determined as 9, 15, 19, 28, and 36% for NR-PM₁, nitrate, organics, sulfate, and ammonium, respectively. In particular, significant differences were found for m/z 44 of organics, which is a key parameter describing the oxidation state of organic aerosol. Nevertheless the fact that the trend was observed for all species and consistent for each period taken individually indicates that calibration factors probably play a major role in this discrepancy.

It is worth remembering that in section 4.1, the sum of PM₁ species measured by ACSM and aethalometer compared rather well with TEOM-FDMS data. Therefore ACSM data were considered as reliable and we applied two distinct correction factors for AMS data in order to adjust mass concentration measurements using the slopes obtained for NR-PM₁. The resulting scatter plots for all species can be found in Annex 4 Figure A4-8. The slope for inorganic species is close to unity (0.84-1.15) except for chloride (1.32). The organic

measured by AMS is 1.24 times higher than the ACSM probably due to the different instrument behavior with m/z 44 as mentioned above.

The rose plots of the total NR-PM₁ and 5 species measured by AMS (using the corrected measurements) during the SOP are presented in Figure 4-26. The period is chosen when both instrument measurements are available. The wind rose during the SOP is shown in Annex 4 Figure A4-9.

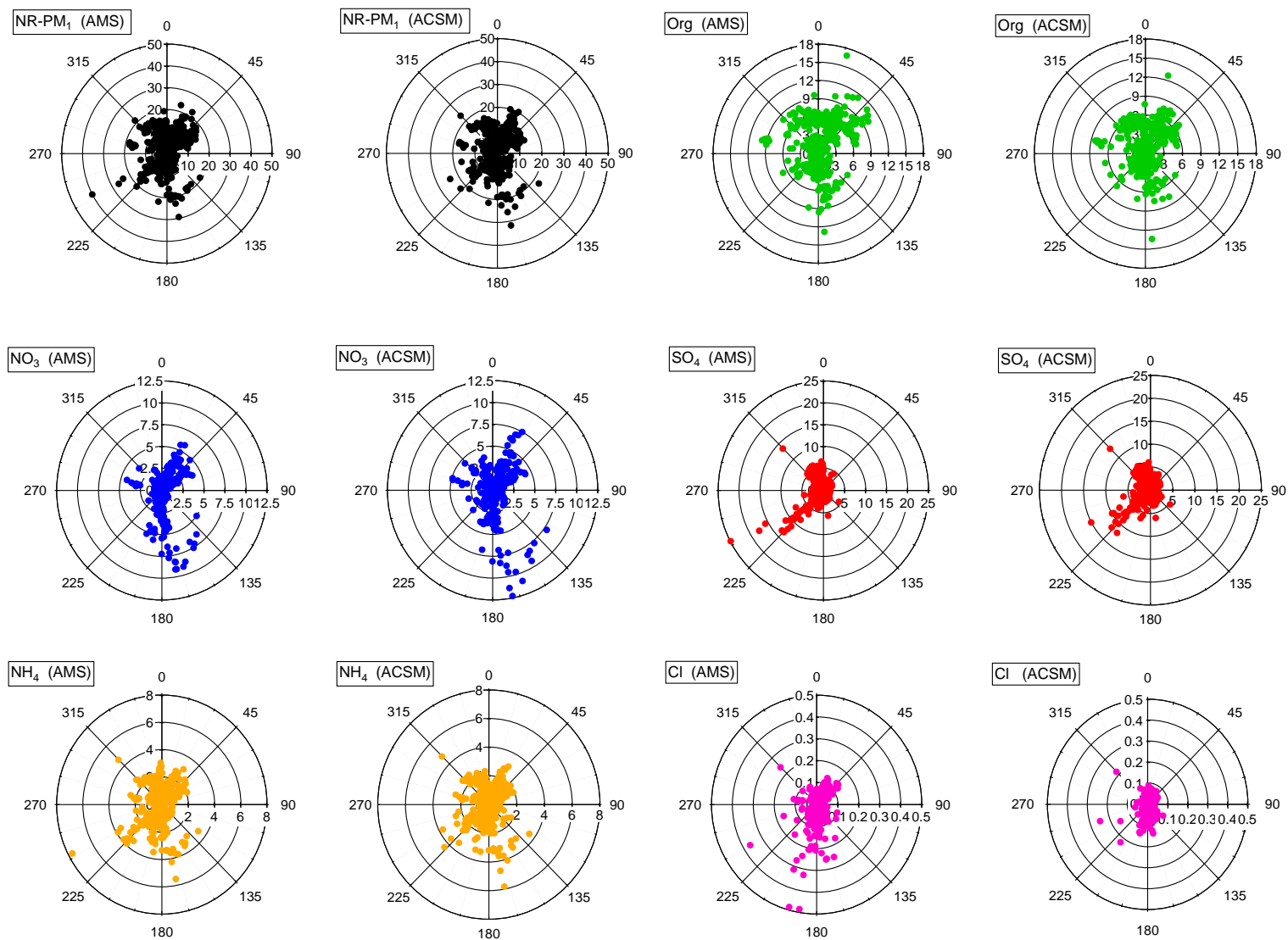


Figure 4-26 Comparison of rose plots of AMS and ACSM species during the SOP

The rose plots for total NR-PM₁ and most chemical species are quite similar for ACSM and AMS measurements, except for chloride. Organics and sulfate have high concentrations up to about 20 µg m⁻³, which point out to the indus-urban and industrial sectors, respectively. The potential organic sources in the south direction could be petrochemical storage or food processing factories. The location of these industries can be found in Annex 1 Figure A1-1. High levels of NO₃ are also observed from the indus-urban sector which may be linked with high NO_x concentration due to traffic and the presence of regional emissions of NH₃ from soils. NH₄ and Cl mainly come from the indus-urban and industrial sectors. The Cl rose plot has some points in the south direction which were not seen by the ACSM, probably because of the fastest AMS time resolution (5 min) which can capture punctual Cl emissions while the ACSM 30 min resolution is not able to detect them. No obvious source of non-refractory chloride can be found in that direction but these data were measured at night on the same day as a sea breeze event (July 3, 2014) that started later in the day. Even if more investigation is needed, a first hypothesis could be the occurrence of a land breeze during the night that could have transported industrial KCl from the steel industry over the sea and then back to the land in altitude to finally transport it back to the sea and passing over the sampling site at nighttime.

4.7.2 VOC time series and rose plots

The time series of aromatic compounds measured by PTR-ToFMS: benzene, toluene, styrene, C8 (xylene+ethylbenzene) and C9 (sum of trimethylbenzenes) are shown in Figure 4-27, and can be compared with the organic fraction measured by AMS and ACSM. The wind direction and wind speed is also indicated in the same figure.

We can see all the aromatic compounds, measured with a 10 min time resolution, have dynamic variations during the SOP. The toluene, benzene, C8-aromatics reached very high levels up to more than 10 ppbv. Several periods are marked by their intensive high emission levels. From July 1 to 6, when the wind mainly came from the industrial and urban sectors, important levels of both organic particles (5 to 50 µg m⁻³) and toluene (> 2000 pptv) can be observed. From July 16 to 21, another interesting period can be highlighted with high concentrations of C9-aromatics, toluene and NR-PM₁ measured by ACSM. This led us to wonder if these VOC play an important role in secondary OA formation. However, more investigation is needed on that point (for instance with a combined PMF analysis of both the

gas-phase and aerosol databases). Between July 21 and 26, very low VOC concentrations were observed for the same species, while NR-PM₁ showed important mass concentrations with winds from the marine sector, probably due to regional scale transported particles and no local VOC sources involved.

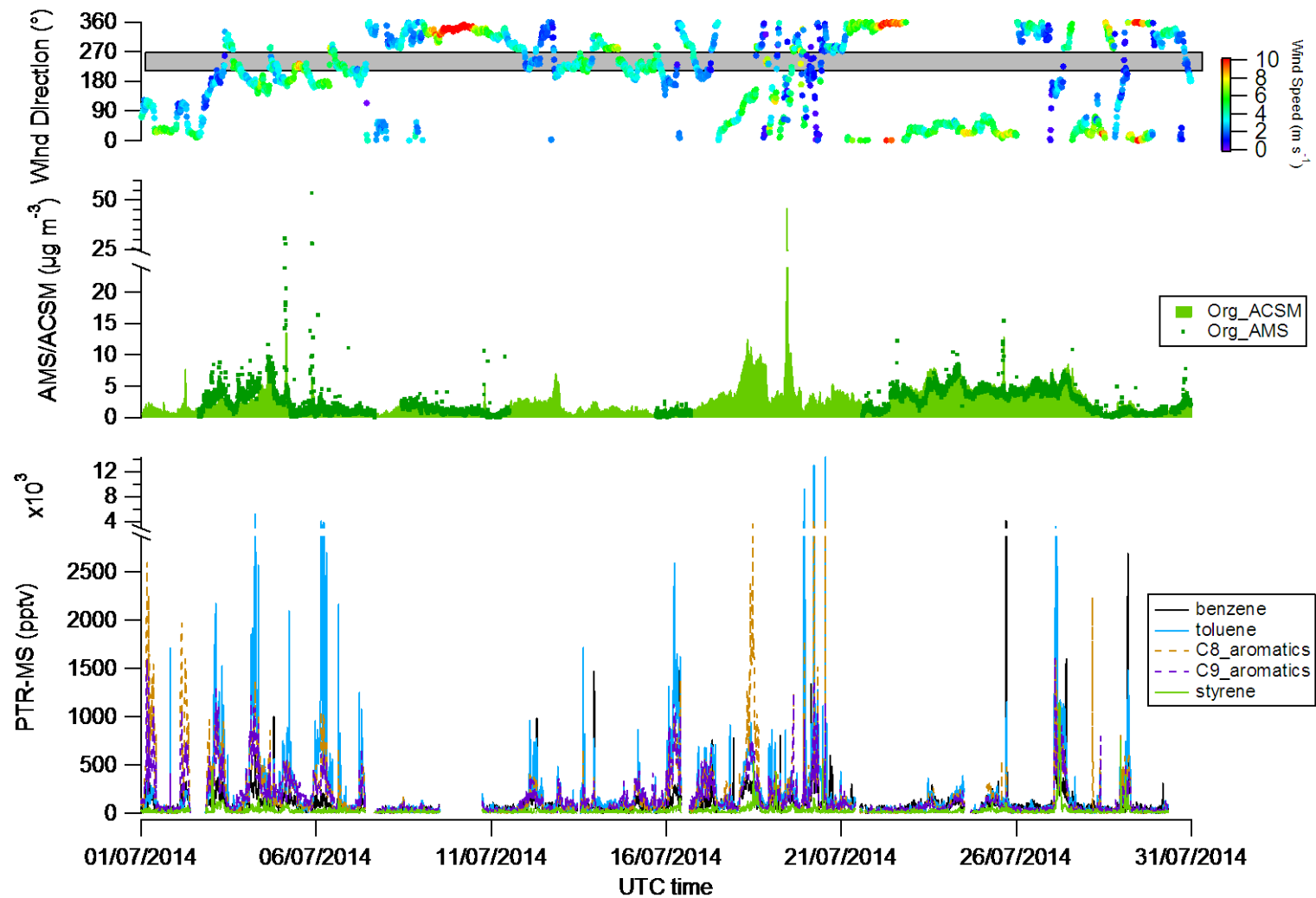


Figure 4-27 Time series of (bottom) aromatic compounds measured by PTR-ToFMS, compared with (middle) organic fraction measured by AMS/ACSM and (top) wind direction/speed (gray area: 225°-270° (industrial sector))

In Figure 4-28, Figure 4-29, and Figure 4-30, rose plots of 16 of the mixing ratio (pptv) for most abundant VOC in ambient environment and VOC/acetylene ratios are shown with wind directions. Acetylene is considered as a VOC tracer for vehicular emissions (Grosjean et al. 1998). When comparing VOC with acetylene, the ratio could help to find their emissions sources other than traffic sources. The 16 chosen VOCs are classified in 3 groups: ArVOCs (benzene, toluene, ethylbenzene, o-xylene, and m/p-xylene); C2-C6 alkanes (ethane, propane, n-butane, isobutane, isopentane and hexane); and C2-C6 alkenes (ethylene, propene, 1-butene, n-butene and isoprene).

In Figure 4-28, toluene, ethylbenzene and m/p-xylenes are coming more specifically from the urban and indus urban sectors. Benzene is homogeneous in all directions, but several points corresponding to nighttime measurements could be found between 225° - 315° which have been found due to metallurgy and steel industries (Badol et al. 2008b), as well as petrochemical activities.

In Figure 4-29, C2-C6 alkanes and alkane/acetylene ratios are shown. Ethane is found from all directions, while ethane/acetylene ratios indicate high ratios from the marine sector that may be related to ship emissions. Propane and its ratio point out to a typical industrial origin (225° - 270°). Isobutane, n-butane, isopentane and hexane are mainly from the urban sector and linked with traffic sources. Several points of isobutene and n-butane from the marine sector might also be related to ship engine emissions.

Figure 4-30 presents C2-C6 alkenes and their ratios with acetylene. Ethylene, propene and 1-butene are found with remarkable levels from the industrial sector. Meanwhile, isobutene and isoprene mainly come from the marine and indus urban sectors.

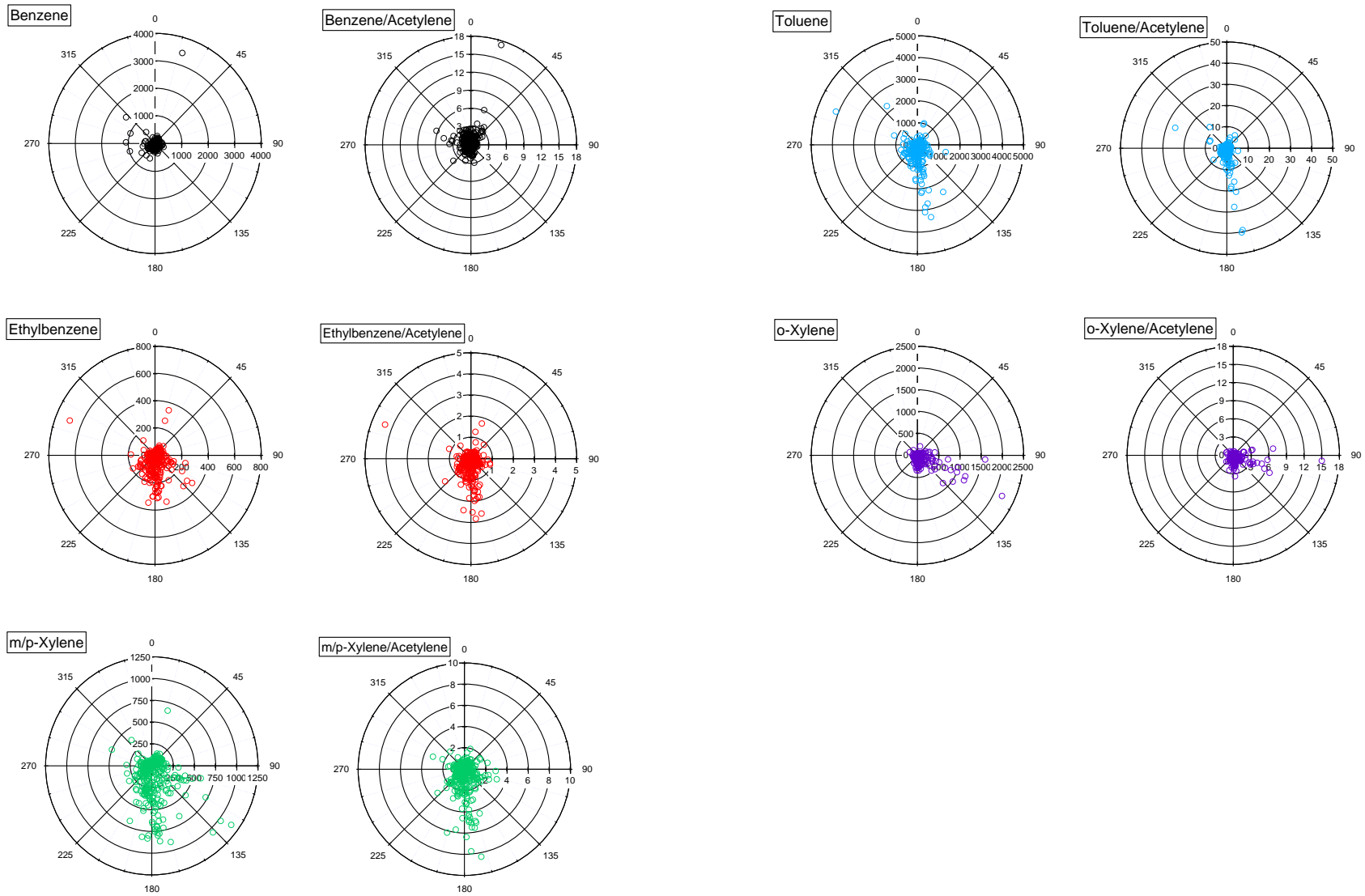


Figure 4-28 Rose plots of aromatic VOCs (ArVOC) mixing ratios (pptv) and ArVOC/acetylene ratios (pptv/pptv)

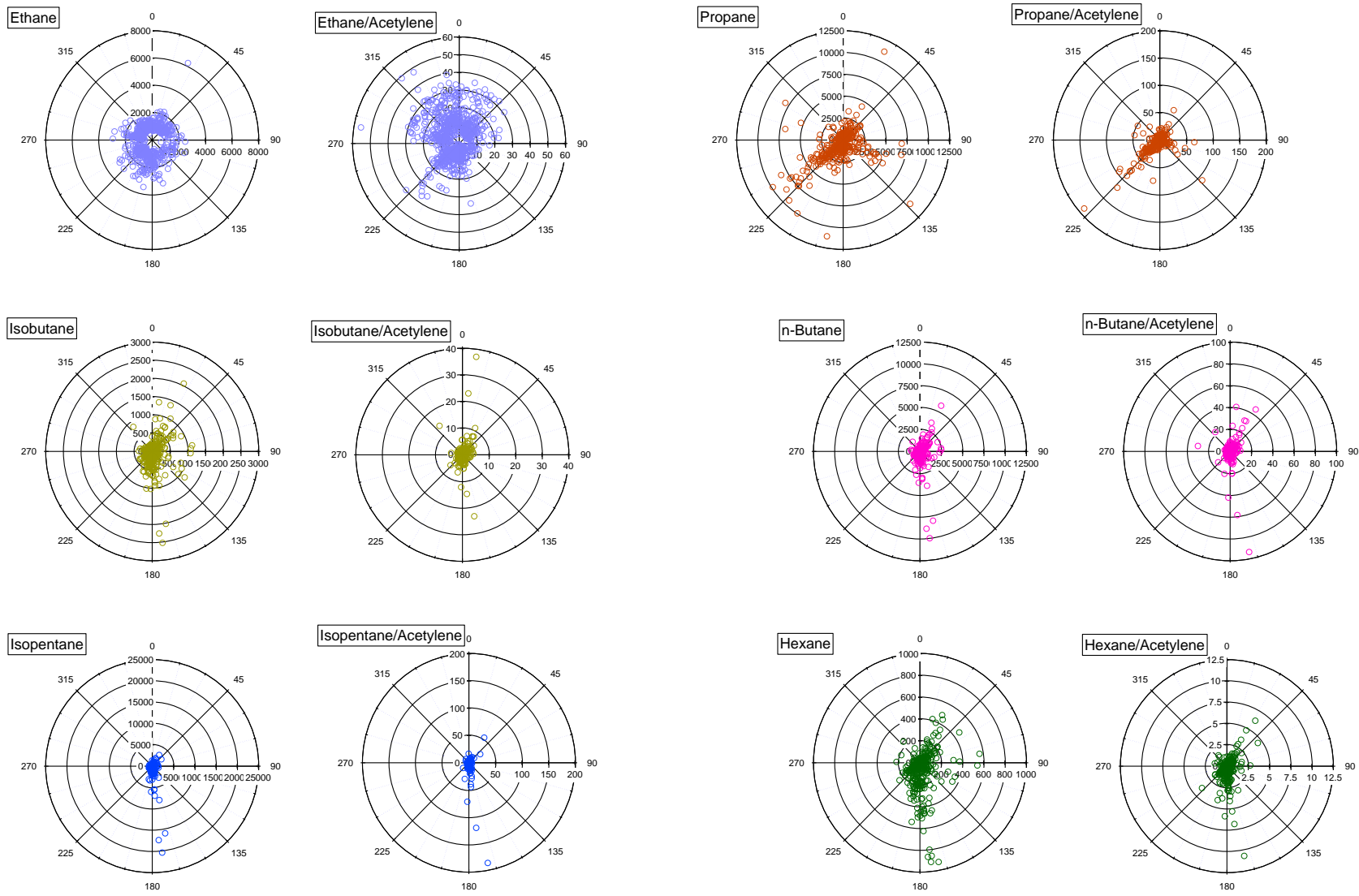


Figure 4-29 Rose plots of C2-C6 alkanes mixing ratios (pptv) and alkanes/acetylene ratios (pptv/pptv)

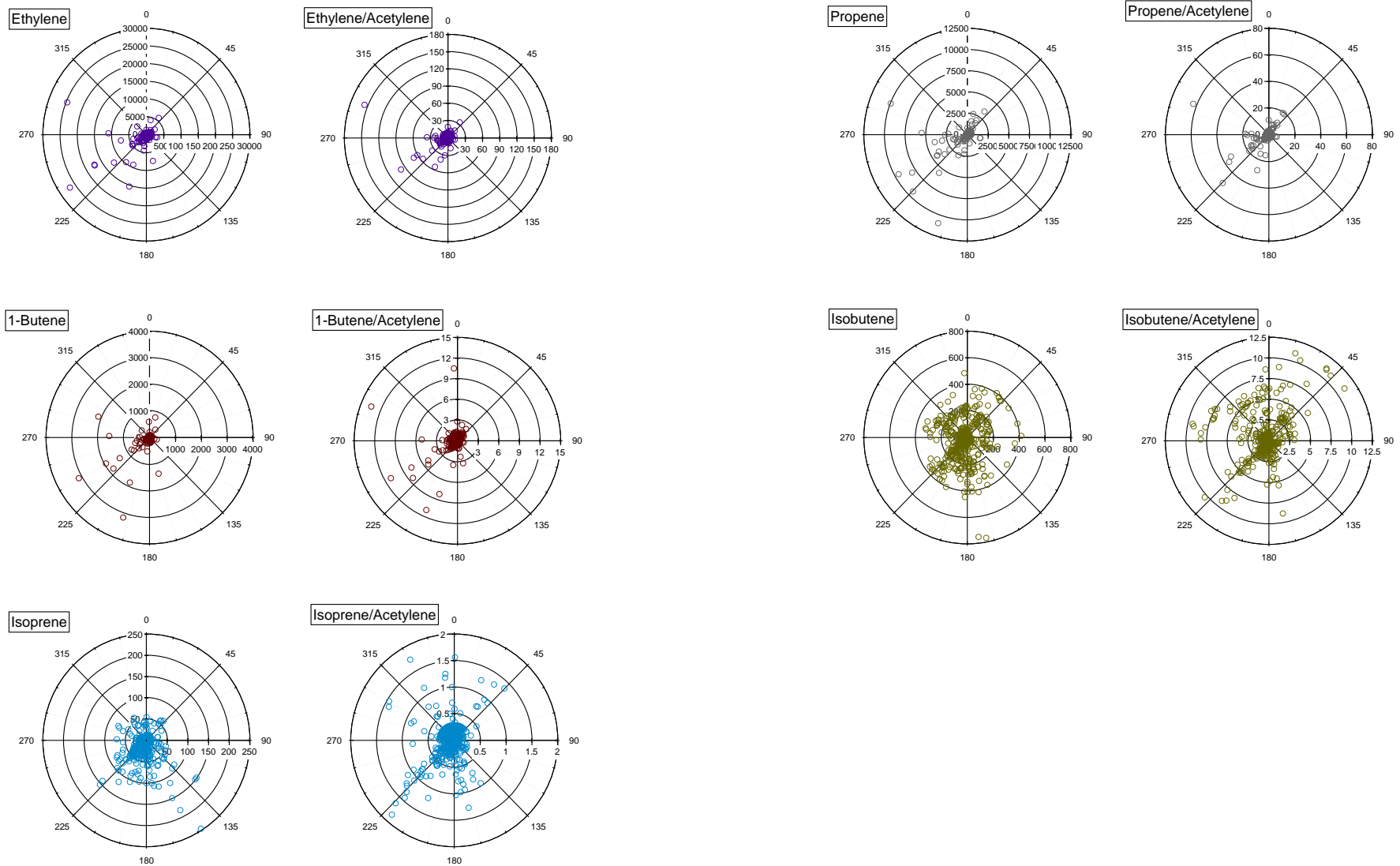


Figure 4-30 Rose plots of C2-C6 alkenes mixing ratios (pptv) and alkenes/acetylene ratios (pptv/pptv)

4.8 Conclusions

A more than one year measurements (422 days) including PM₁ aerosols, meteorological parameters and trace gases have been presented in this chapter. The data quality was checked using co-located (or nearby) instruments or network stations. Through this entire study, the mass concentration of PM₁ varies from less than 1 $\mu\text{g m}^{-3}$ up to as high as $\sim 100 \mu\text{g m}^{-3}$, with an average value of approximately 9 $\mu\text{g m}^{-3}$ and a standard deviation of 9 $\mu\text{g m}^{-3}$, which is comparable to other urban/industrial sites in developed countries.

Looking at seasonal variations of PM₁ does not provide information about emission sources or formation processes due to complex wind patterns during the campaign. However, an analysis of the wind sectors allowed a better understanding of their sources and their temporal variations. The mass balance between measured and predicted NH₄ suggests that the majority of the particles are neutralized in the marine and urban sectors. In contrast, the industrial sector is characterized by acidic particles that generally contain more sulfates.

Several micro-meteorological parameters were studied to assess their influence on the aerosol composition and concentration. The vertical turbulence, characterized by σ_w , allows distinguishing between ground level sources and pollution plumes emitted at higher altitudes. Wind speed plays an important role for diluting pollutants and temperature can change the phase for semi-volatile species. As SO₂ and SO₄ are mainly co-emitted in the industrial sector, the impact of micro-meteorological parameters on the SO₂-to-SO₄ conversion process was studied. It was found that this process is observed and favored under high RH (>70%), low σ_w (0-0.5 m s⁻¹) and wind speed (0-2 m s⁻¹).

Preliminary results of the Short Observation Period (SOP) were briefly presented to highlight the potential of this dataset to further investigate aerosols and VOC. In general, AMS has a good agreement for NR-PM₁ species measurements. The VOC/acetylene ratio points out certain source directions (industrial or urban). In the next chapter, the organic fraction of NR-PM₁ is analyzed using a Positive Matrix Factorization (PMF) model to better characterize their sources and evolution. Finally, several interesting events are investigated, including ship emissions, sea breezes, and pollution episodes.

Chapitre V
Organic aerosol source apportionment
and case studies

5 Organic aerosol source apportionment and case studies

The last chapter focuses on the quantitative understanding of the organic fraction of NR-PM₁ with Positive Matrix Factorization modeling, and the presentation of some case studies identified in the ACSM dataset. Factor analysis enables to explore the properties, sources and atmospheric processing of organic aerosols. The first part will discuss the unconstrained PMF analysis which was performed on: i) the global campaign; ii) each season independently; iii) the four wind sectors previously mentioned. This kind of dataset partitioning has already been applied to better separate factors or find “hidden” ones of low occurrence (Canonaco et al. 2015). Each section consists of explaining the choice of the “best” PMF solution and discussing the identified factors. A second part shows the results of partly constrained PMF analyses which were carried out with the same databases to obtain solutions that better fit the reality. In the third part, case studies were selected to investigate the impact of ship emissions, breeze events, and pollution episodes on the mass concentration, composition and PMF factors. The organic fraction of ship emissions was studied to obtain a particular ship-related PMF factor and to further constrain the PMF model.

5.1 Unconstrained PMF Analysis

Firstly, the source apportionment analysis consisted in applying PMF without any a priori information. Different numbers of factors were tested with several seed runs for the global, seasonal and wind sector databases. This first step could help to examine all the possible solutions and estimate a reasonable number of factors for each database.

5.1.1 Result for the global campaign

5.1.1.1 Choosing the number of factors and the best solution

As presented in chapter 2 (section 2.5.2), the PMF solution was chosen based on analysis of the dependence of Q/Q_{exp} value and the physical explanation of each factor. The study of their diurnal profiles and the comparisons of their mass spectra and time series with references or other co-measured tracers are necessary to identify each factor physical meaning.

The first important and difficult step of the PMF analysis is to choose correctly the number of factors (p) that can best explain the measurement and minimize the residual part. As we mentioned before in Chapter 2, the Q/Q_{exp} value could be used as the first criterion. The chosen solution with a correct number of factors should have $Q/Q_{\text{exp}} \approx 1$. The uncertainty of the solutions is studied at the same time by running the PMF algorithm from different random starting points (called “seeds”). Here we tested 1 to 8 factor solutions with 10 seed runs for each factor (with $F_{\text{peak}} = 0$). The Q/Q_{exp} values of 10 seed runs for each factor are presented in Figure 5-1. They are quite stable for the 10 seeds of each factor solution. The relative contributions of each factor are shown in Annex 5, Figure A5-1.

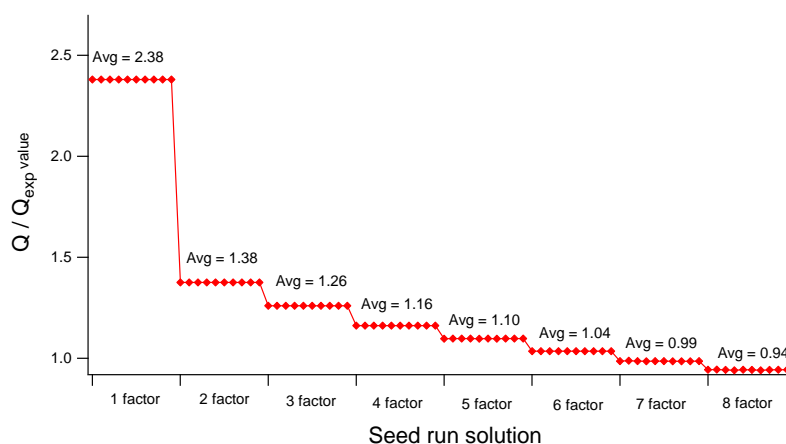
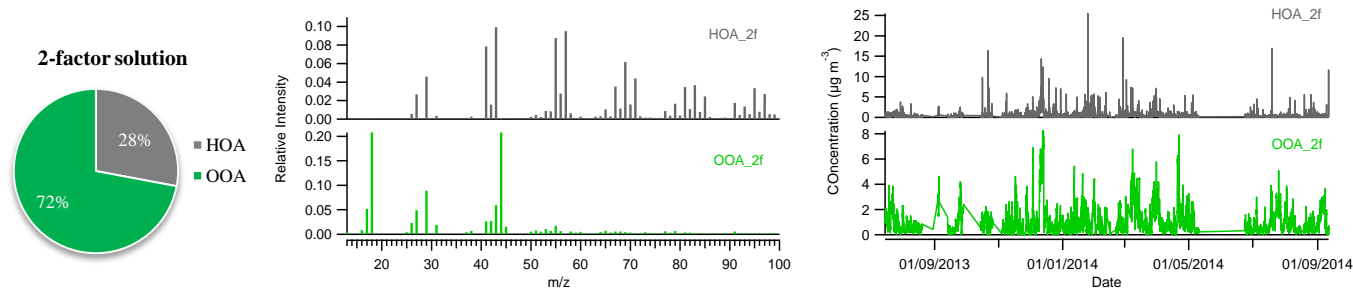


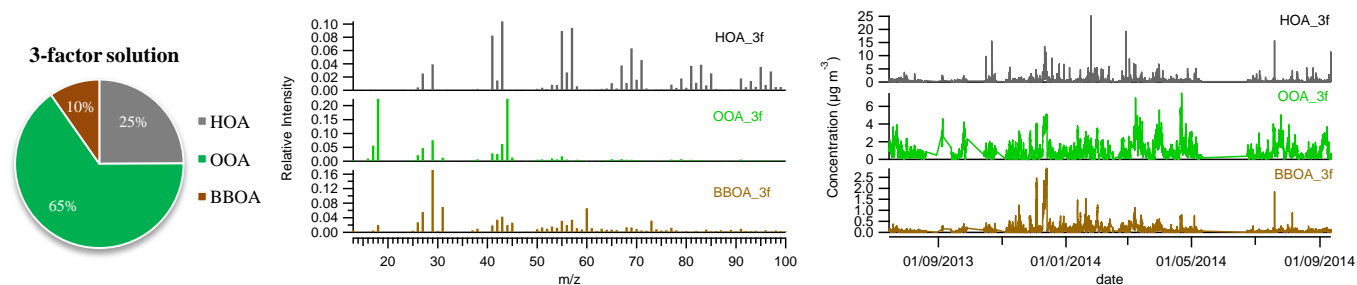
Figure 5-1 Average Q/Q_{exp} value for 1-to-8 factor unconstrained solutions with 10 seed runs each for the global campaign

There is a large drop from $Q/Q_{\text{exp}} = 2.38$ to 1.38 when going from one to two factors. Additional factors till 6 factors continue to reduce Q/Q_{exp} toward 1, but no major change is observed (less than 10% for the largest step). From 7 factors and higher, Q/Q_{exp} is less than 1, which means the errors of the input data have been overestimated. This result only indicates that at least 2 factors are necessary to explain the data. Therefore the 2-to-6 factor solutions were investigated for their physical meaning. The residual for each solution was also examined to check that all chosen m/z were centered to zero with a normal distribution. Mass spectra and time series (obtained for $F_{\text{peak}} = 0$) are shown in Figure 5-2.

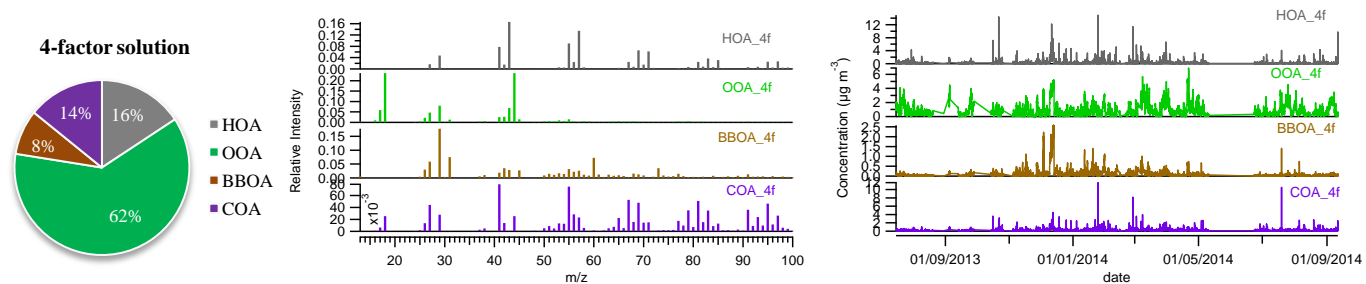
(a) 2-factor solution ($Q/Q_{exp} = 1.38$)



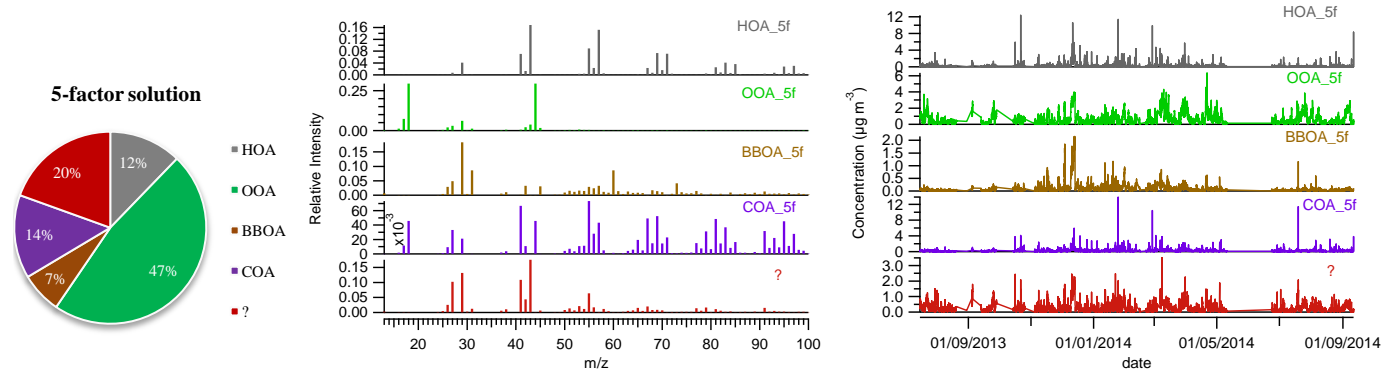
(b) 3-factor solution ($Q/Q_{exp} = 1.26$)



(c) 4-factor solution ($Q/Q_{exp} = 1.16$)



(d) 5-factor solution ($Q/Q_{exp} = 1.10$)



(e) 6-factor solution ($Q/Q_{exp} = 1.04$)

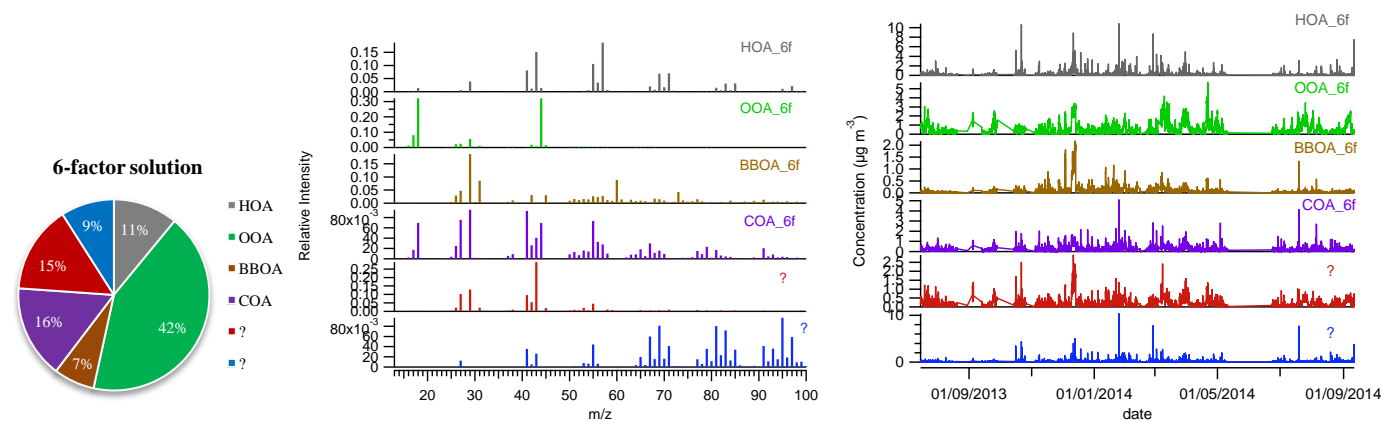


Figure 5-2 Contribution, mass spectra and time series for PMF 2-to-6 factor unconstrained solutions for the global campaign. All mass spectra are normalized to relative intensity.

The 2-factor solution (Figure 5-2a) separates Hydrocarbon-like Organic aerosol (HOA) and Oxygenated Organic Aerosol (OOA). The HOA factor is associated to fossil fuel combustion. Diesel exhaust is generally linked with lubricant oils leading to m/z typical of aliphatic hydrocarbons characterized by the series of ions $C_nH_{2n-1}^+$ (e.g., m/z 27, 41, 55, 69 ...) and $C_nH_{2n+1}^+$ (e.g., m/z 29, 43, 57, 71 ...) (Canagaratna et al. 2004, Zhang et al. 2005a). m/z 57 is a major fragment and can be used as a tracer for HOA. OOA is usually dominated by secondary organic aerosol (Zhang et al. 2011). OOA is characterized by a dominant peak at m/z 44 (CO_2^+) which results from the decarboxylation of highly oxygenated species for example organic acids (Zhang et al. 2007, Ng et al. 2010). m/z 18 (H_2O^+) is another significant signal which is linked to the dehydration of larger organic molecules (Aiken et al. 2008).

When increasing to 3 factors (Figure 5-2b), a new factor linked to biomass burning, Biomass Burning Organic Aerosol or BBOA, can be found. The BBOA mass spectrum presents typical signatures at m/z 60 ($C_2H_4O_2^+$) and 73 ($C_3H_5O_2^+$), from levoglucosan and related compounds which are released during wood combustion processes (Simoneit et al. 1999, Alfarra et al. 2007). m/z 29 (CHO^+) is also often found in wood burning emissions but could also be observed from SOA sources (Chhabra et al. 2010).

At 4 factors (Figure 5-2c), the HOA factor is split and an additional factor similar to literature Cooking-like Organic Aerosol (COA) appears. COA mass spectrum has a similar hydrocarbon ion series as HOA (m/z 27, 41, 55, 57, 67, 69...). However, the high oxygenated fatty acids contribute also to m/z 43, 55 and 57. The peak intensity at m/z 55 is about twice as high as m/z 57 (Sun et al. 2011, Mohr et al. 2012, Crippa et al. 2013) which makes m/z 55 a good tracer for COA. AMS data from previous studies have shown that these two signals are mainly due to oxygen-containing ions $C_3H_3O^+$ (m/z 55) and $C_3H_5O^+$ (m/z 57) in the fatty acids (Mohr et al. 2009).

From the 5-factor solution and higher, the additional new factors seem to have no physical meanings and are very likely artificial splits from a real factor.

Table 5-1 compares the time series of the 2-to-6 factor solutions with external measurements or some trace m/z. All the external measurements were interpolated over the same time step as organic PMF solutions.

Table 5-1 Determination coefficients (r^2) for the correlations between the time series of the PMF unconstrained factors for 2-to-6 factor solutions and those of external data for the global campaign

Number of factors	2		3			4				5					6					
Factor	F1	F2	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Interpretation	HOA	OOA	HOA	OOA	BBOA	HOA	OOA	BBOA	COA	HOA	OOA	BBOA	COA	?	HOA	OOA	BBOA	COA	?	?
Contribution	28%	72%	25%	65%	10%	16%	62%	8%	14%	12%	47%	7%	14%	20%	11%	42%	7%	16%	15%	9%
NR-PM ₁	0.33	0.71	0.30	0.72	0.36	0.28	0.72	0.35	0.38	0.26	0.70	0.35	0.33	0.67	0.26	0.70	0.35	0.55	0.69	0.33
OA	0.69	0.74	0.65	0.66	0.64	0.63	0.66	0.62	0.65	0.60	0.62	0.62	0.61	0.79	0.59	0.61	0.62	0.68	0.82	0.66
Org43	0.78	0.67	0.74	0.63	0.52	0.76	0.63	0.50	0.68	0.73	0.56	0.50	0.63	0.81	0.71	0.54	0.50	0.69	0.84	0.71
Org 44	0.21	0.91	0.18	0.95	0.41	0.17	0.95	0.40	0.28	0.15	0.99	0.40	0.23	0.74	0.15	0.99	0.41	0.49	0.80	0.22
Org 55	0.93	0.43	0.91	0.39	0.41	0.86	0.38	0.39	0.85	0.83	0.33	0.39	0.83	0.59	0.84	0.32	0.39	0.72	0.58	0.88
Org 57	0.95	0.24	0.95	0.20	0.30	0.98	0.20	0.29	0.72	0.97	0.17	0.28	0.73	0.39	0.98	0.16	0.28	0.51	0.40	0.84
Org 60	0.28	0.62	0.24	0.40	0.99	0.25	0.43	0.99	0.23	0.23	0.40	0.99	0.20	0.54	0.21	0.39	0.99	0.31	0.59	0.24
Sum of inorganics	0.12	0.47	0.11	0.53	0.16	0.10	0.52	0.15	0.17	0.09	0.53	0.15	0.14	0.42	0.08	0.52	0.16	0.33	0.42	0.13
Nitrate	0.16	0.66	0.14	0.72	0.24	0.13	0.71	0.23	0.22	0.12	0.72	0.24	0.18	0.57	0.11	0.71	0.24	0.38	0.60	0.17
Sulfate	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.01	0.03	0.00	0.02	0.01	0.03	0.00	0.01	0.03	0.01	0.03	0.00	0.04	0.02	0.01
Ammonium	0.13	0.53	0.11	0.59	0.17	0.10	0.58	0.16	0.18	0.09	0.59	0.16	0.14	0.45	0.09	0.59	0.17	0.34	0.47	0.13
Chloride	0.06	0.10	0.05	0.07	0.13	0.05	0.07	0.13	0.06	0.04	0.06	0.13	0.05	0.10	0.04	0.06	0.13	0.10	0.09	0.05
BC	0.31	0.30	0.29	0.27	0.28	0.31	0.26	0.26	0.27	0.30	0.21	0.26	0.25	0.40	0.30	0.20	0.26	0.43	0.35	0.24
UVPM	0.34	0.34	0.32	0.29	0.41	0.34	0.28	0.40	0.30	0.32	0.23	0.39	0.28	0.45	0.32	0.22	0.39	0.49	0.39	0.27
CO ₂	0.12	0.22	0.11	0.21	0.15	0.11	0.22	0.15	0.11	0.10	0.14	0.15	0.09	0.30	0.09	0.13	0.15	0.23	0.26	0.10
SO ₂	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
*NO _x	0.13	0.22	0.12	0.20	0.17	0.11	0.20	0.16	0.14	0.10	0.18	0.16	0.12	0.24	0.10	0.17	0.16	0.23	0.21	0.11

Underlined: $r^2 > 0.90$; bold: $r^2 > 0.80$; * from the 'Saint-Pol-sur-Mer' Atmo Nord-pas de Calais monitoring station (about 5 km south-west of the sampling site)

The ratio m/z 44, corresponding to CO_2^+ , is a good tracer for oxygenated OA (OOA), and has a $r^2 > 0.9$ for all identified OOA. The OOA time series also have a good correlation with nitrate ($r^2 > 0.7$) and ammonium ($r^2 > 0.5$). On the opposite, other secondary inorganic species, like sulfate and chloride, show a near zero relationship with OOA, which can be explained by the partially local origin of these pollutants. All the HOA time series have a good correlation with both m/z 55 ($r^2 > 0.84$) and 57 ($r^2 > 0.95$). COA correlates well with m/z 55 ($r^2 > 0.8$) which is the key indicator of COA found by (Lanz et al. 2007, Mohr et al. 2009). All identified BBOA have a $r^2 = 0.99$ with m/z 60 which is the main tracer mass of BBOA (Alfarra et al. 2007). For the 4-factor solution, HOA, OOA, COA and BBOA all have good correlations with the above-mentioned tracers.

The correlations between mass spectra of 2-to-6 factor solutions with literature data are presented in Annex 5, Table A5-1. References were taken from the AMS mass spectra database (<http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/>) and from previous Dunkirk AMS campaigns (Crenn 2013). All the MS are normalized and compare the same m/z as in our study. In general, all HOA factors show a very good correlation with other literature profiles ($r^2 > 0.8$) and they have a better similarity with a previous Dunkirk AMS winter campaign ($r^2 > 0.8$) than with the summer campaign ($r^2 \sim 0.6$), which may be due to the measured OA concentrations in summer which were 10 times lower. The OOA profiles found in this study correlate well ($r^2 > 0.8$) with other OOA and particularly with the more oxidized ones (using different terminologies for different studies, such as type I, LV for ‘*Less Volatile*’ or MO for ‘*More Oxidized*’ OOA). This indicates our OOA factor for the global campaign is quite oxidized. Comparing to the previous Dunkirk AMS campaigns, the OOA profiles have $r^2 = 0.5-0.6$ which shows that even in the same city but for different periods, the profiles of aged air masses can be different. OOA can indeed be highly variable with a combination of species oxidized during long-range transport (with different photochemical ages) and sources varying with seasons. For BBOA, the best similarity ($r^2 = 0.86$) is observed with Lanz et al. (2007) for the 3-factor solution. The BBOA of 4-factor solution also correlates relatively well with Dunkirk AMS winter campaign ($r^2 = 0.71$). The other literature BBOA have $r^2 = 0.33-0.79$ with our study due to a variability larger than for other factors and highly dependent on the type of wood and burning conditions (Weimer et al. 2008, Crippa et al. 2014). For the COA profile, there is little similarity with the literature. Probably, in the unconstrained PMF, m/z 43 is missing in our COA mass spectrum and cooking emissions could also have a large

variety depending on sites. Some food processing plants are also based in the industrial area south of the sampling site and can also explain partly the COA factor (Crenn 2013).

Overall, after examining the time series with external data and MS profiles with references, the 4-factor solution was chosen as the optimal number for unconstrained PMF and explored a little bit further.

5.1.1.2 Identification and interpretation of the chosen PMF solution

Once the factor number has been chosen, 50 seed runs were performed to test for the robustness of the factor solutions (Figure 5-3). The differences between each solution (mass spectrum and time series) have been checked and were not significant. Q/Q_{exp} values ($1.346 \pm 2.2 \times 10^{-5}$) were also stable for all seed runs.

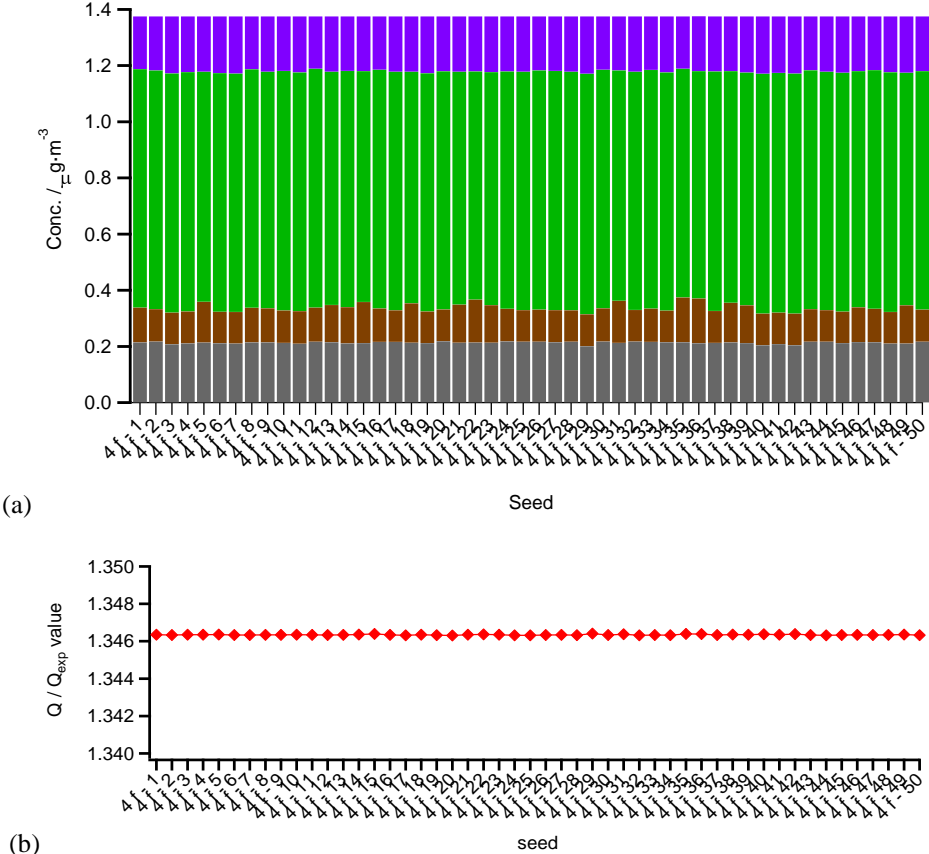


Figure 5-3 (a) 50 seed runs for the 4-factor unconstrained solution (purple: COA; green: OOA; brown: BBOA and grey: HOA); (b) Q/Q_{exp} value for 50 seed runs for the global campaign

The rotational freedom of the solution was explored through variation of the F_{peak} parameter. We tested F_{peak} values between -200 to 200 with a step of 50, leading to a change

of 0.4% maximum over Q/Q_{exp} and a minimum at $F_{\text{peak}} = 0$ (Figure 5-4). Therefore the seed run with the lowest Q/Q_{exp} value and $F_{\text{peak}} = 0$ was chosen.

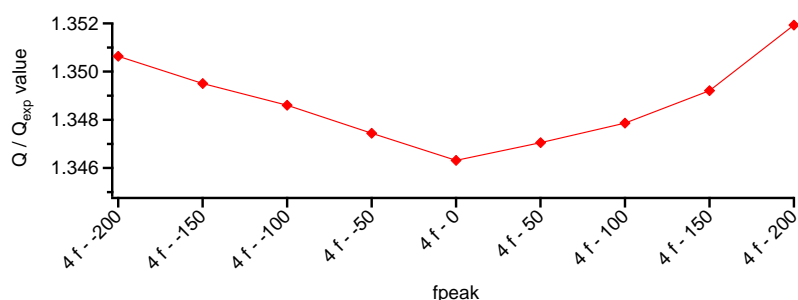


Figure 5-4 Q/Q_{exp} value as a function of various F_{peak} (-200 to 200) for the 4-factor solution for the global campaign

The mass spectra of the four identified different factors for this optimum run are shown in Figure 5-5, consisting in three sources generally identified as primary (HOA, COA and BBOA) and one rather considered as secondary (OOA).

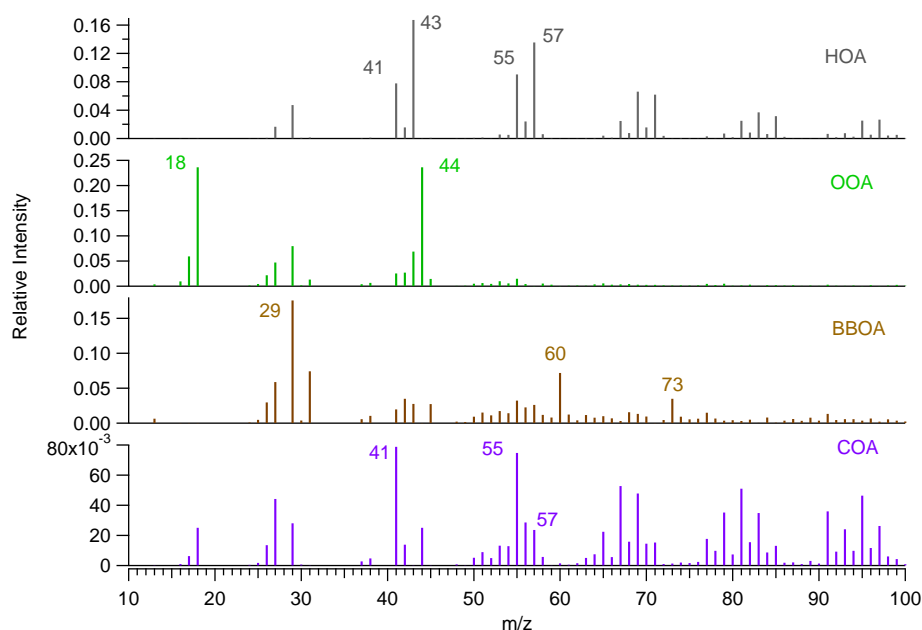


Figure 5-5 Mass spectra for the 4 identified unconstrained factor solution with $F_{\text{peak}} = 0$ for the global campaign

In some previous work, OOA could be separated furthermore into two factors: either a more oxidized (MO-OOA) and a less oxidized (LO-OOA) one when comparing the oxidation state of the fragments observed in the mass spectra; or a low volatile (LV-OOA) and semi-

volatile (SV-OOA) one when compared with the sulfate (LV) and nitrate (SV) time series of inorganic species (Lanz et al. 2007, Jimenez et al. 2009, Zhang et al. 2011). Here no such separation could be found for the global campaign. To determine the degree of oxidation for each factor, the O/C ratio can be estimated using the empirical equation introduced by Aiken (Aiken et al. 2008):

$$\text{O/C ratio} = 0.0382 \times f_{44} \times 100 + 0.0794 \quad (\text{Eq. 5-1})$$

where f_{44} is calculated from unit mass resolution data as $(m/z\ 44) / (\text{sum of OA})$

The values calculated are 0.08, 0.18, 0.08 and 0.98 for HOA, COA, BBOA and OOA, respectively, which confirms: (i) the presence of fatty acids in COA increasing its degree of oxidation compared to HOA; (ii) that OOA for the global campaign is rather highly oxidized and therefore can be labeled as MO-OOA. O/C ratios for the previous campaigns in the suburb of Dunkirk with the HR-ToF-AMS (Crenn 2013) were in the same order of magnitude: 0.17, 0.33 and 0.79 for HOA, BBOA and OOA in winter, except for BBOA. However, the first ACSM intercomparison at the SIRTA has shown that f_{44} (used to calculate the O/C ratio) was significantly variable from one instrument to the other and that the ACSM instruments were in most cases overestimating this value (Fröhlich et al. 2015). This issue is currently under investigation and prevents further comparison between datasets.

Time series of each factor were compared to external measurements (Figure 5-6) and some correlation plots are presented in Figure 5-7.

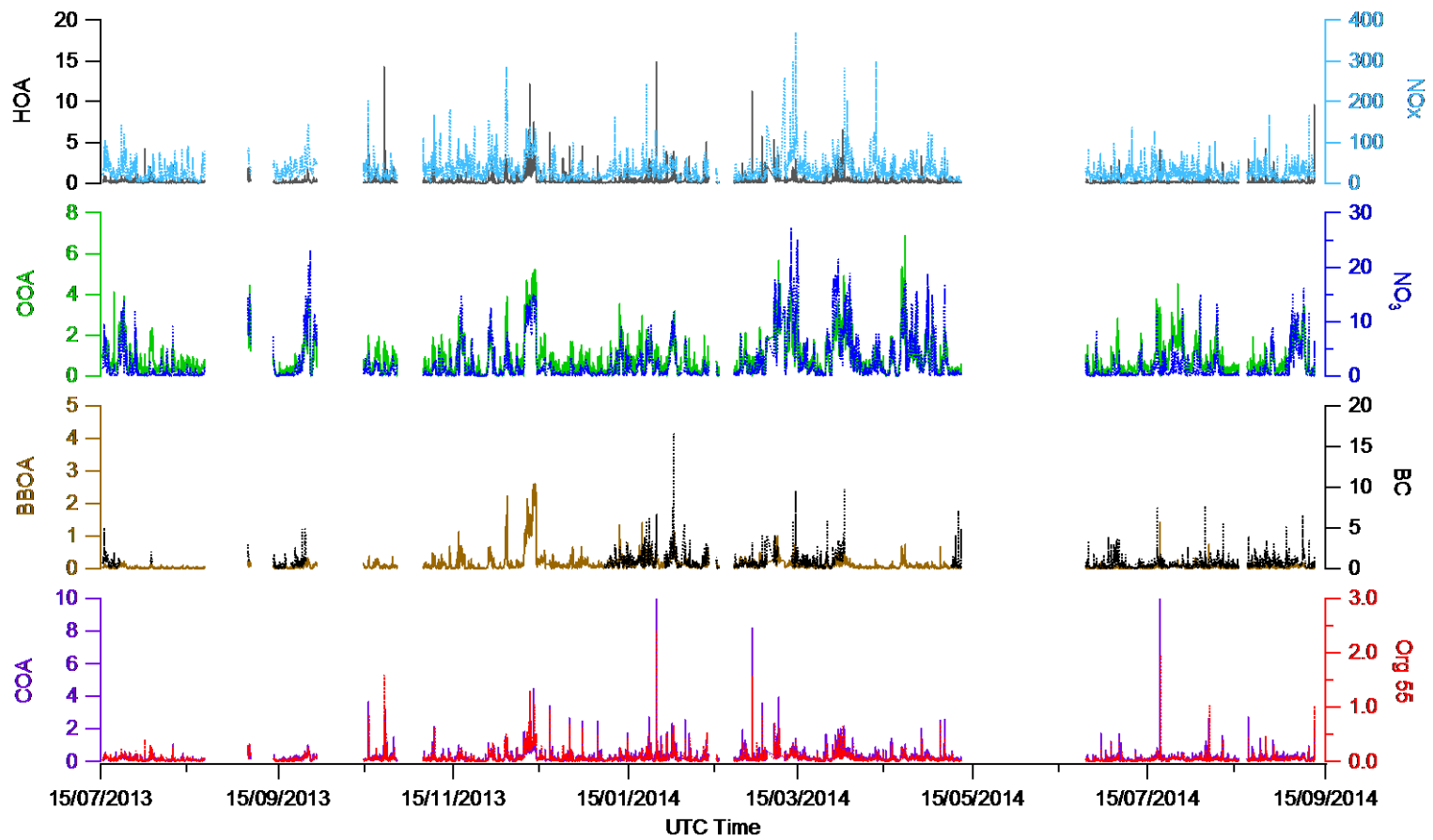


Figure 5-6 Comparison of the time series of the 4 identified unconstrained factors for the global campaign with external data and tracers

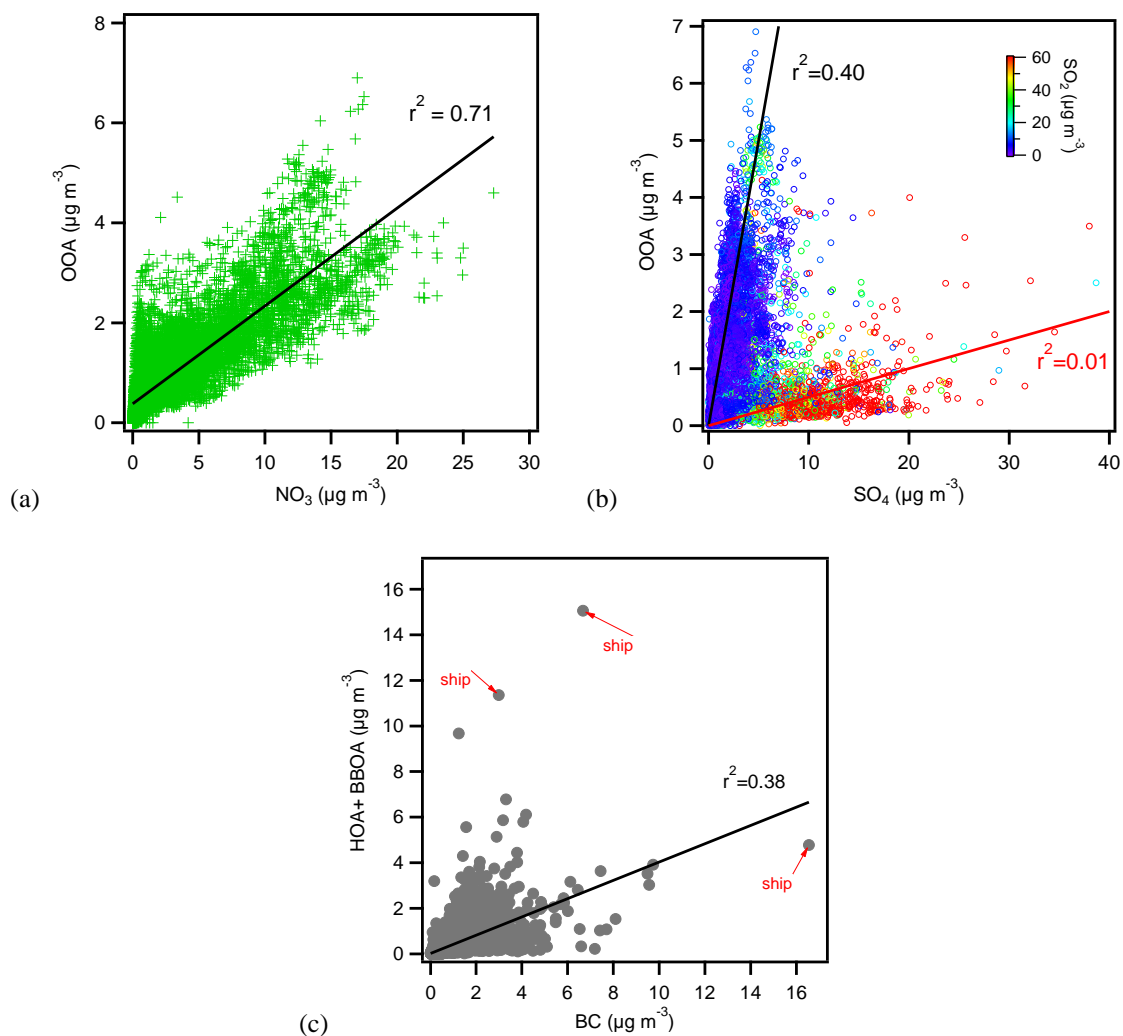


Figure 5-7 Correlation plots between (a) OOA and nitrate; (b) OOA and sulfate, colored by SO_2 concentrations; (c) the sum of HOA and BBOA, and BC. Some outliers correspond to ship movements in the nearby Watier lock.

HOA is as attributed to primary traffic emissions and in previous studies has been shown to be well correlated with primary tracers such as CO and NO_x (Zhang et al. 2005a, Ulbrich et al. 2009), which can yet be emitted by other types of combustion. The time series of HOA here could only be compared with NO_x measured by the Atmo Nord-Pas de Calais monitoring station at Saint-Pol-sur Mer (about 5 km south-west of our site), therefore the correlation was quite poor ($r^2 = 0.11$), probably due to concentrations influenced by different wind directions and sources at these two sites. OOA usually correlates with secondary species such as ozone, sulfate, or nitrate. It can include oxidation products of primary OA (POA), as well as oxidation products of SVOCs. Here, the OOA time series shows a good correlation with NO_3 ($r^2 = 0.71$, Figure 5-7a) but not with sulfate also emitted and/or formed locally (Figure 5-7b). BBOA is generally compared to BC but its weak correlation ($r^2 = 0.26$) can be

explained by the fact that BC could come from both traffic and biomass burning sources (as shown in Figure 5-7c), the correlation is slightly improved when taking into account both factors). COA has no known external tracer, but the key fragment m/z 55 has a very good correlation with COA ($r^2 = 0.85$).

The rose plots of the four factors which help to point out their main source direction are shown in Figure 5-8.

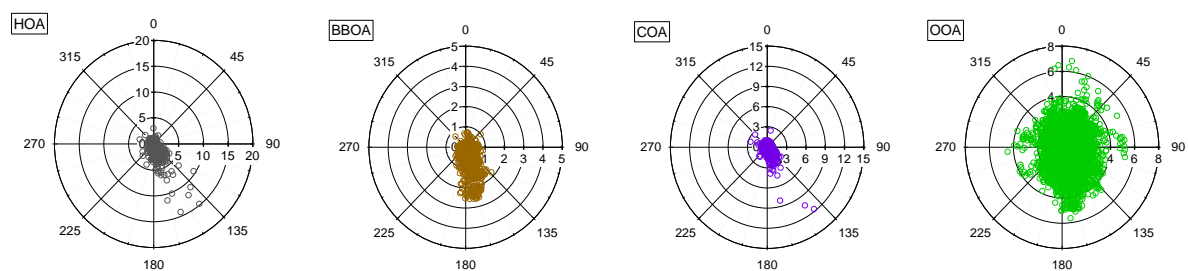


Figure 5-8 Rose plots of the four identified unconstrained factors for the global campaign

HOA shows higher concentrations from the urban and indus-urban sectors and the influence of the industrial sector seems quite negligible. OOA is spatially isotropic which proves it is rather linked to regional background and not due to a local source. BBOA has a very clear and narrow direction between $135^\circ - 180^\circ$ matching the wind roses in autumn and winter seasons. Generally, COA pattern is quite similar to HOA with a few points from the indus-urban sector which may be linked with local food processing industries in that direction.

The investigation of temporal patterns of PMF factors is a good way to confirm their identification. In Figure 5-9, daily variations of each factor are shown for both weekdays and weekends. The hours here refers to local time. HOA has the highest peak at morning rush hours (6 to 8 am) and less important peaks at afternoon time (4 to 5 pm). The HOA increase at night time (8 to 10 pm) is due to the decreasing boundary layer height which can accumulate primary emissions. As expected during weekends, HOA concentrations are clearly less important. The OOA is confirmed as a regional source with no clear distinction between weekdays and weekends and a variation with the atmospheric boundary layer (ABL) height. When the height of ABL is lower at night time, OOA concentration is higher. At day time, the ABL develops and OOA is diluted. BBOA increases significantly in the evening from 5 pm and decreases in the late evening on weekdays and after midnight during weekends, which

corresponds to residential heating time. In the morning (6 to 8 am), BBOA shows a slight increase when people wake up. As our sampling site is not directly in an urban area, the COA concentrations are really wind dependent and therefore the daily pattern does not show a typical meal time peak at noon. Besides, industrial plants, such as the food processing ones which are suspected to impact this factor, are generally emitting continuously without a clear daily pattern.

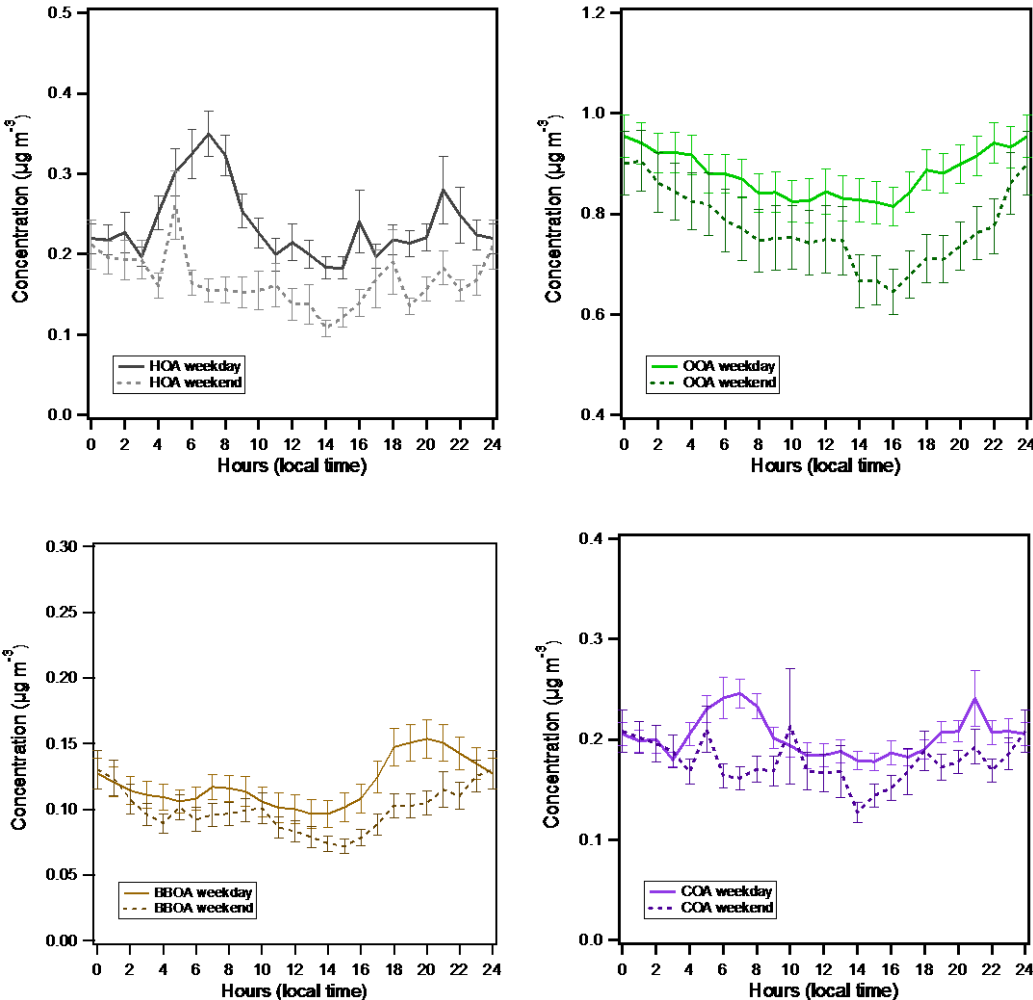


Figure 5-9 Daily variations of the global 4-factor unconstrained solution for weekdays and weekends. The error bars represent the first standard deviation (SD)

The monthly variation is shown in Figure 5-10. In March, all factors, especially OOA, present higher concentrations which are correlated with identified pollution episodes (section 5.3.2). BBOA has the highest concentration in December when domestic heating is more intense and the lowest corresponding to summer time. HOA is quite constant over the year except for slightly higher concentrations at cold periods, probably linked to more

emissions/condensation in the particulate phase from car exhausts. COA is rather constant over time and does not peak in October and December as HOA does.

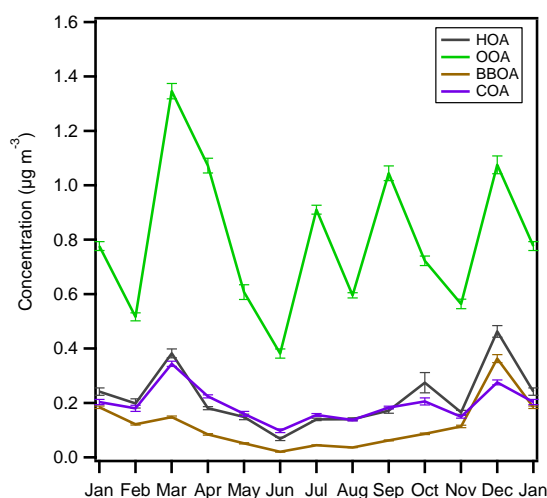


Figure 5-10 Monthly variations of the mass concentration of unconstrained factor concentrations. The error bars represent the first standard deviation (SD)

Studies have shown it can be problematic to run PMF over long datasets because of the possible changes in sources (BBOA varies with the type of wood burnt), or the grouping of different sources over long periods (OOA encompassing aged OA – variable with season, SOA formation in summer, SVOC condensation in winter, etc.) which makes difficult for the model to unmix them. Furthermore, if a source has a low occurrence in a very large dataset, the model will not be able to find it, even if it could be frequent enough in a subsample of the dataset. Several approaches have been proposed to overcome this issue, e.g. performing a seasonal analysis (Canonaco et al. 2015) or using daily-temperature sorted data (Canonaco et al. in prep.). Because of the specificity of our site, we have based our approach on a seasonal analysis (section 5.1.2) and a wind sector analysis (section 5.1.3).

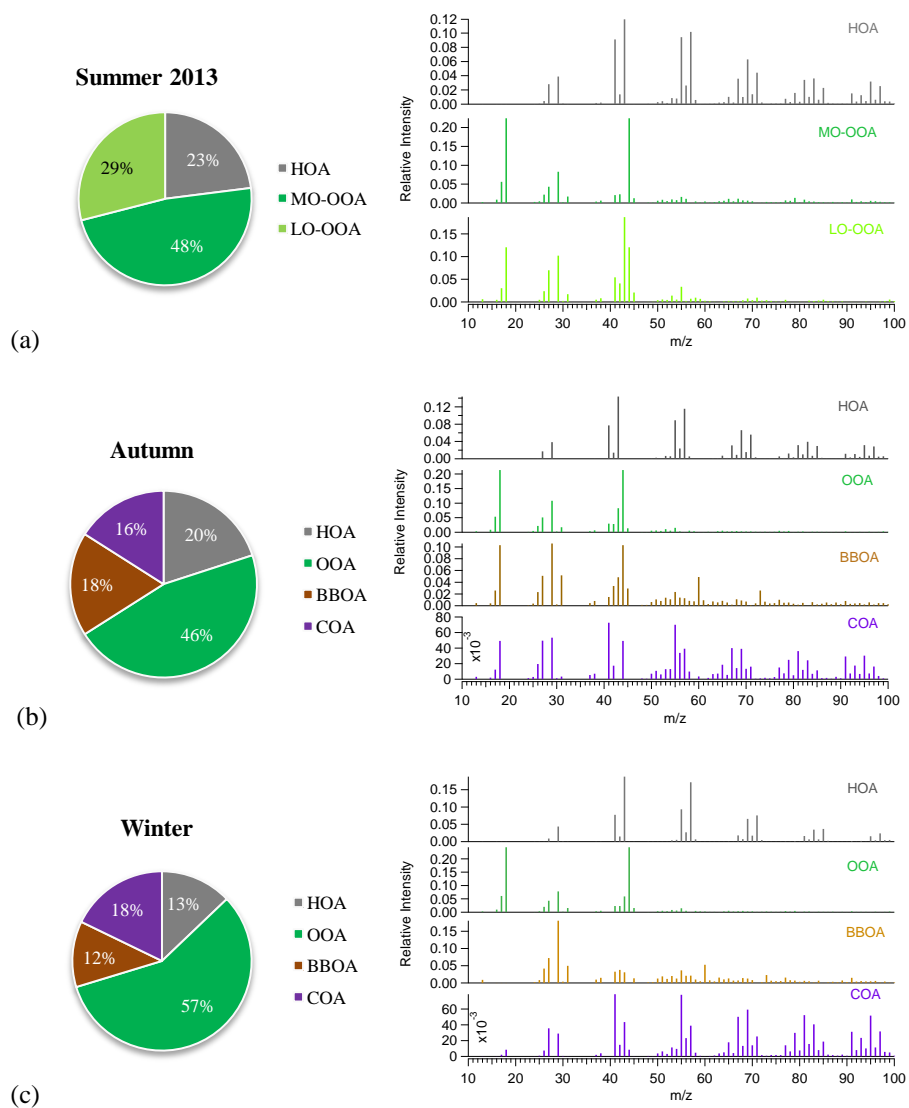
5.1.2 Seasonal analysis

Besides the global dataset, PMF analysis has been carried out on the five different seasons (July 2013 – September 2014) separately. The same approach as described in the previous section has been performed to choose the best solution. During the cold seasons (autumn, winter and spring), the same four factors (HOA, OOA, BBOA and COA) were identified. But the summer periods exhibited two different 3-factor solutions. The identified

factors and their Q/Q_{exp} values are summarized in Table 5-2. Their contributions and mass spectra are shown in Figure 5-11.

Table 5-2 Seasonal unconstrained PMF results with identified factors and Q/Q_{exp} values

Seasons	Summer 2013	Autumn	Winter	Spring	Summer 2014
Factors	HOA	HOA	HOA	HOA	HOA
	MO-OOA	OOA	OOA	OOA	OOA
	LO-OOA	BBOA	BBOA	BBOA	COA
		COA	COA	COA	
Q/Q_{exp}	1.19	1.32	1.36	1.32	1.37



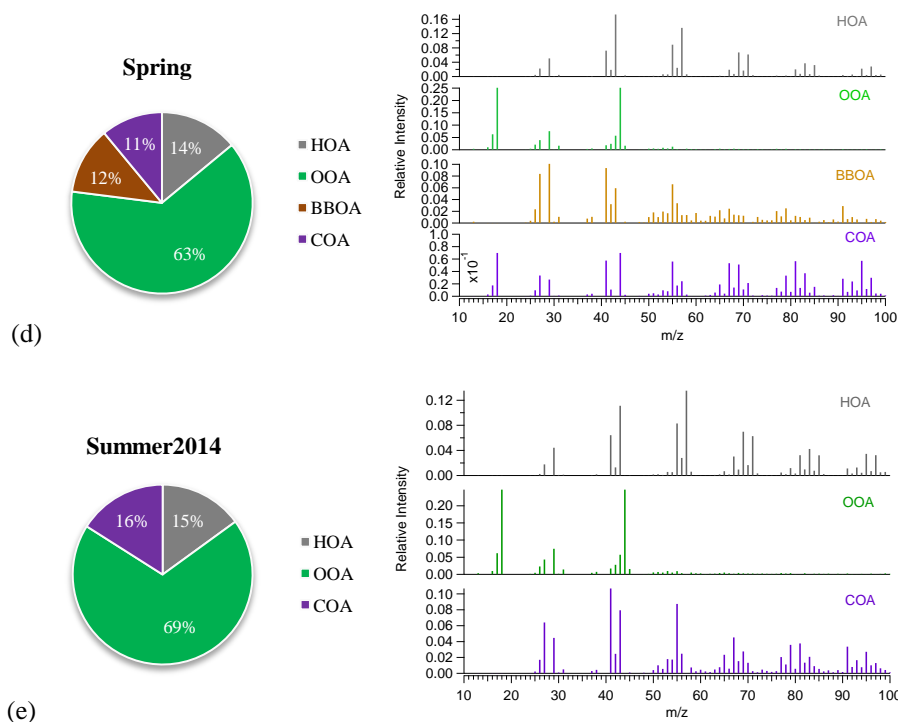


Figure 5-11 Contribution and mass spectra of seasonal PMF unconstrained factors

For summer 2013, 3 factors were found: HOA, MO-OOA (more oxidized OOA) and LO-OOA (less oxidized OOA). In the global PMF, only one OOA was identified. Compared with LO-OOA, MO-OOA has a higher mass fraction at m/z 44. The fractional contributions of m/z 44 (f_{44}) are 0.12 for LO-OOA and 0.22 for MO-OOA, corresponding to O/C ratios of 0.54 for LO-OOA and 0.94 for MO-OOA (very close to 0.98 calculated for the global campaign OOA in the previous section). Since it was observed only in summer in our dataset, we can assume that it may be related to a “newly-formed” OOA from photochemical processing of VOCs. The MO-OOA and LO-OOA mass spectra closely resemble those previously observed for AMS datasets in other locations (Table 5-3) and some studies were also carried out in summer time (Lanz et al. 2007, Ulbrich et al. 2009). MO-OOA is found closer ($r^2 \geq 0.90$) with OOA – Type I and average LV-OOA. LO-OOA is also similar with average SV-OOA profile ($r^2 = 0.88$). The rose plots of these two factors, shown in Annex 5, Figure A5-2, are quite similar with two main directions identified: NW (marine) and SW (urban).

Table 5-3 Determination coefficients (r^2) of MO-OOA and LO-OOA mass spectra from unconstrained PMF in summer 2013 with literature data

	MO-OOA summer 2013	LO-OOA summer 2013
OOA – Type I (Lanz et al. 2007)	<u>0.93</u>	0.69
OOA – Type II (Lanz et al. 2007)	0.00	0.57
OOA – Type I (Ulbrich et al. 2009)	0.79	0.85
OOA – Type II (Ulbrich et al. 2009)	0.45	0.69
LV-OOA (Ng et al. 2011a)	<u>0.90</u>	0.75
SV-OOA (Ng et al. 2011a)	0.25	0.88

Underlined: $r^2 > 0.90$; bold: $r^2 > 0.80$. Type I OOA are more oxygenated than type II, and therefore are generally associated with LV-OOA or MO-OOA types.

For autumn, winter and spring, the contribution of each factor changed with seasons as is summarized in Table 5-5. In autumn, HOA contributed 20% due to prevailing wind directions from the urban and indus-urban sectors. OOA has the highest contribution in summer 2013 (77%), spring (63%) and summer 2014 (69%). BBOA was found only in the colder season.

Table 5-4 Summary of factor contributions (in %) for the global and seasonal PMF unconstrained solutions

Database PMF factor	Global	Seasonal				
		Summer 2013	Autumn	Winter	Spring	Summer 2014
HOA	16	23	20	12	14	15
OOA	62	77*	46	58	63	69
MO-OOA	-	48	-	-	-	-
LO-OOA	-	29	-	-	-	-
BBOA	8	-	18	12	12	-
COA	14	-	16	18	11	16

*sum of MO-OOA and LO-OOA

Mass spectra of seasonal analysis are compared to global factor profiles (Table 5-5 and Figure 5-12). All seasonal OOA and HOA are highly correlated with the global profiles ($r^2 \geq 0.94$). The LO-OOA mass spectra is less similar with global OOA ($r^2 = 0.63$) because of its less oxidized characteristics, with peak intensities higher at m/z 43 and lower at m/z 18 and 44. Winter BBOA shows the higher similarity with global BBOA ($r^2 = 0.95$). By contrast, both autumn and spring BBOA are different from the global BBOA. In autumn, BBOA is highly oxidized (O/C ratio = 0.47) while for other seasons, the O:C ratio is around 0.08 which means the factor may not be well defined or it is a mixture of fresh BBOA and processed BBOA. In spring, high peaks of COA are found at m/z 41, 43 and 55. The autumn and winter COA, influenced by air masses from the urban and indus-urban sectors, have good correlations with global COA ($r^2 \geq 0.84$), whereas spring 2014 and summer COA show a weaker correlation but also fewer winds from these directions.

Table 5-5 Determination coefficients (r^2) for the correlation between factor mass spectra for the seasonal and global unconstrained PMF solutions

Global	Summer 2013	Autumn	Winter	Spring	Summer 2014
HOA	0.94	0.99	0.98	0.99	0.95
OOA	0.95 (MO-OOA) / 0.63 (LO-OOA)	0.98	0.99	0.99	0.99
BBOA	-	0.39	0.95	0.45	-
COA	-	0.84	0.86	0.77	0.62

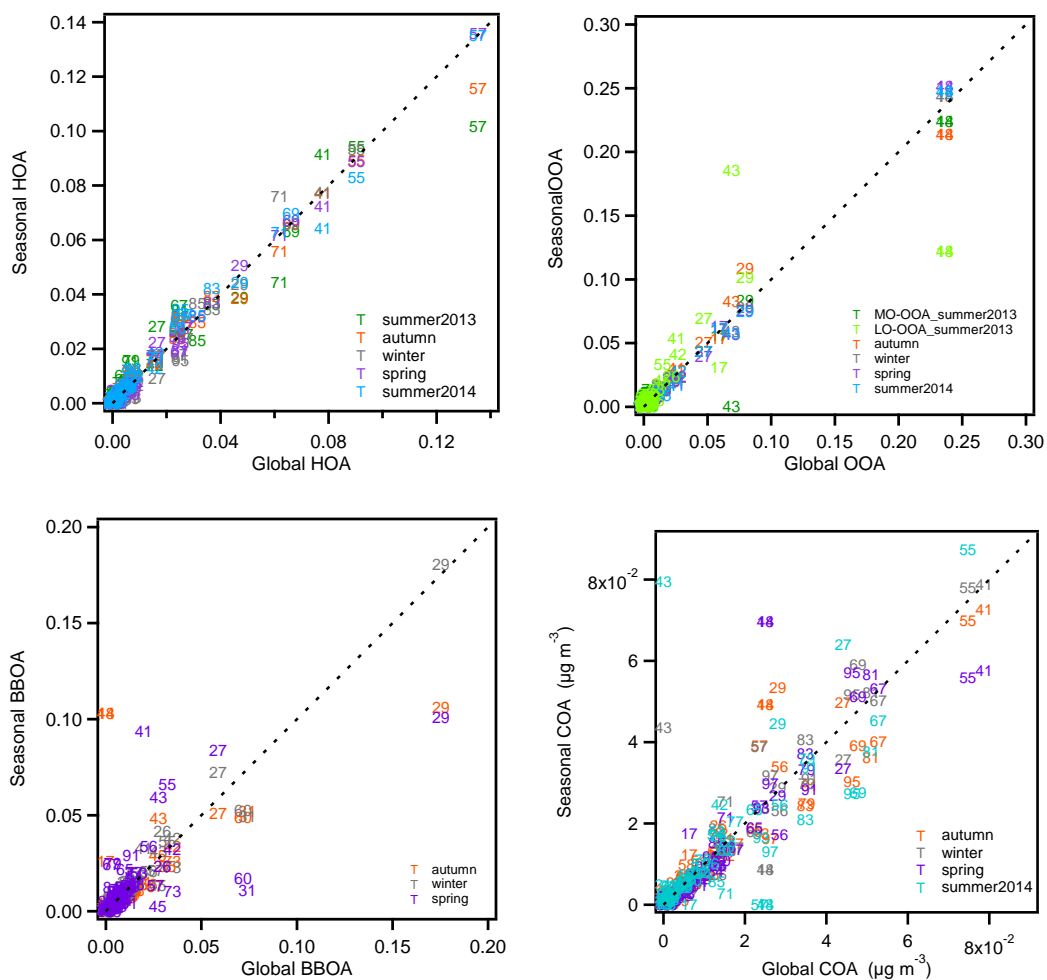


Figure 5-12 Scatter plots comparing the seasonal factor mass spectra with the corresponding global factor mass spectra for unconstrained PMF. The marker numbers correspond to the m/z ratio and the dashed line to the 1:1 line.

In the same way, the times series of seasonal factors have been compared to the ones obtained by the global analysis. All factors are highly correlated ($r^2 > 0.8$, Figure 5-7) over their respective time periods.

Table 5-6 Determination coefficients (r^2) for the correlation between factor time series over the same time periods for the seasonal and global unconstrained PMF solutions

Global	Summer 2013	Autumn	Winter	Spring	Summer 2014
HOA	<u>0.96</u>	<u>0.99</u>	<u>0.99</u>	<u>0.99</u>	<u>0.99</u>
OOA	<u>0.95</u> (MO-OOA) / 0.98 (LO-OOA)	<u>0.98</u>	<u>0.99</u>	<u>0.99</u>	<u>0.99</u>
BBOA	-	<u>0.99</u>	<u>0.97</u>	<u>0.81</u>	
COA	-	<u>0.85</u>	<u>0.98</u>	<u>0.93</u>	<u>0.93</u>

In Figure 5-13, we can clearly see the improvement brought by the seasonal analysis over the global analysis in the slope differences for primary factors: the global model tends to underestimate the contribution of BBOA and overestimate that of HOA during cold periods. The daily profiles (shown later in the PMF constrained section) stay almost unchanged. The COA factor seems not too well defined, especially in autumn and spring when points are really scattered. Only the secondary OOA shows a quite good correlation between the seasonal and global analyses.

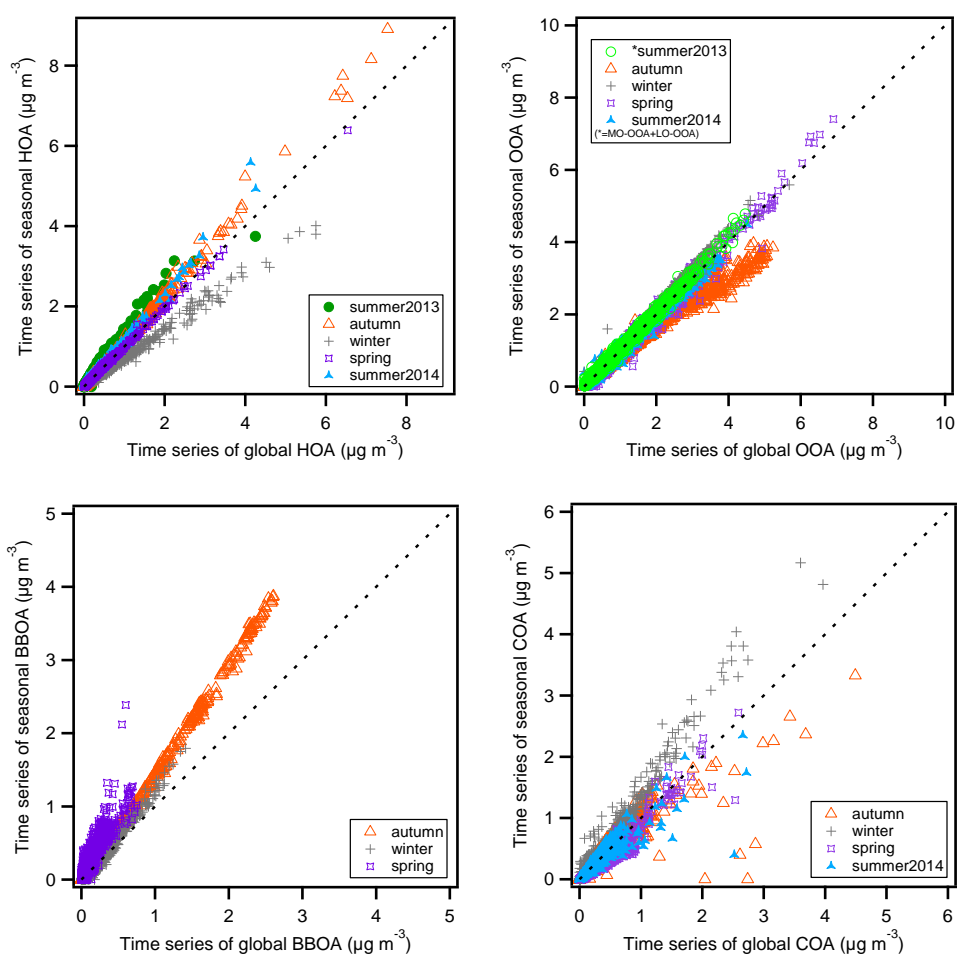


Figure 5-13 Scatter plots comparing the seasonal factor time profiles with the corresponding global period for unconstrained PMF. The dashed line corresponds to the 1:1 line.

5.1.3 Sector analysis

The sector PMF analysis was also carried out by separating the database into 4 distinct wind sectors (chapter 2: 2.6.1). The chosen solution of each sector is shown in Table 5-7 and Figure 5-14. The same factors as in the global study have been identified in the urban and indus-urban sectors. Marine and industrial sectors only presented 2 main factors: HOA and OOA.

Table 5-7 Sector PMF unconstrained results with identified factors and Q/Q_{exp} values

Seasons	Marine	Urban	Indus-urban	Indus
Factors	HOA	HOA	HOA	HOA
	OOA	OOA	OOA	OOA
		BBOA	BBOA	
		COA	COA	
Q/Q_{exp}	1.29	1.56	1.40	1.46

In both urban and Indus-urban sectors, the contributions of the factors are quite similar with the global PMF results, with ~60% OOA, and ~15% for each of the other three factors. The marine sector has more OOA also dominates the marine (76%) and industrial (70%) sectors. The latter shows the highest contribution of HOA (30%) of all sectors, suggesting it may be a combination of traffic and industrial emissions.

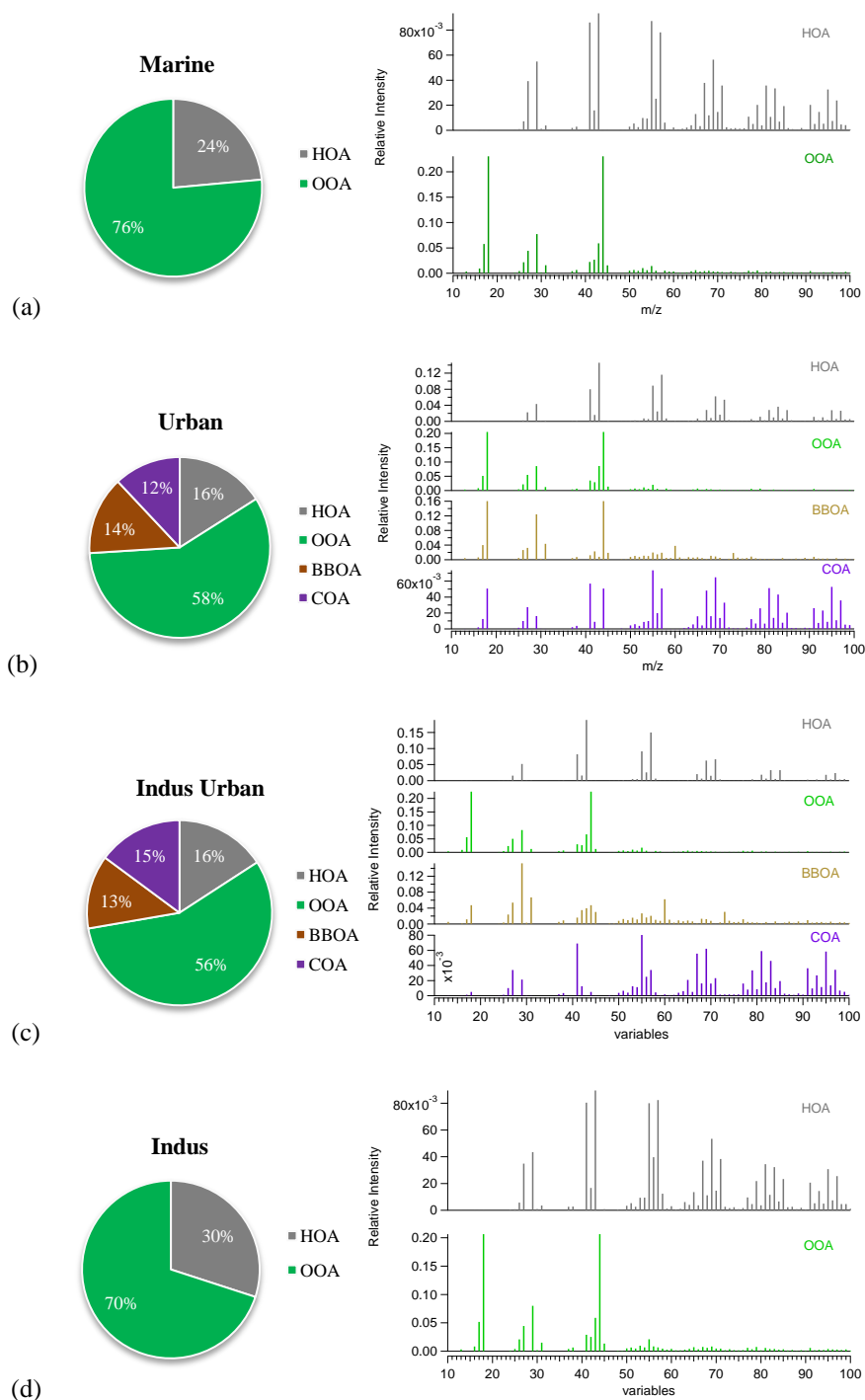


Figure 5-14 Contribution and mass spectra of sector PMF factors

The mass spectra of the sector factors are compared to global PMF factors in Figure 5-15. The HOA from the marine and indus sectors shows smaller peaks at m/z 43 ($C_3H_7^+$) and 57 ($C_4H_9^+$) which tends to indicate that this HOA is a little bit more aged than the global HOA. On the contrary, the urban and indus-urban HOA, expected to be closer to traffic emissions only, are very similar to global HOA ($r^2 = 0.99$). All sector OOA correlate tightly

with the global OOA ($r^2 \geq 0.98$, slopes close to 1). The BBOA from the urban sector is more oxidized than the global one with higher contributions from m/z 18 (linked to m/z 44) and 44. Given the continental wind direction, it could be a mix from primary and aged BBOA from regional transport of air masses. The urban and indus-urban COA factors have globally good correlations with the global COA ($r^2 \geq 0.82$) but once again the points appear more scattered. These results confirm the similarity of the sector mass spectra with the global PMF analysis and did not allow retrieving more specific factors.

Table 5-8 Summary of factor contributions (in %) for the global and sector PMF unconstrained solutions

Database	Global	Sector			
PMF factor		Marine	Urban	Indus-urban	Indus
HOA	16	24	16	16	30
OOA	62	76	58	56	70
BBOA	8	-	14	13	-
COA	14	-	12	15	-

In the unconstrained PMF analysis, the COA factor does not appear for each season and each sector, since it can be difficult to separate it from HOA. The BBOA factors over the cold period also show different oxidation states that may be due to a mixture of primary and aged BBOA, or a mixing with some regional background aerosols. In the industrial and marine sectors, only two factors have been identified (Table 5-8). All these points lead us to use the PMF constraining option to try to improve the solutions.

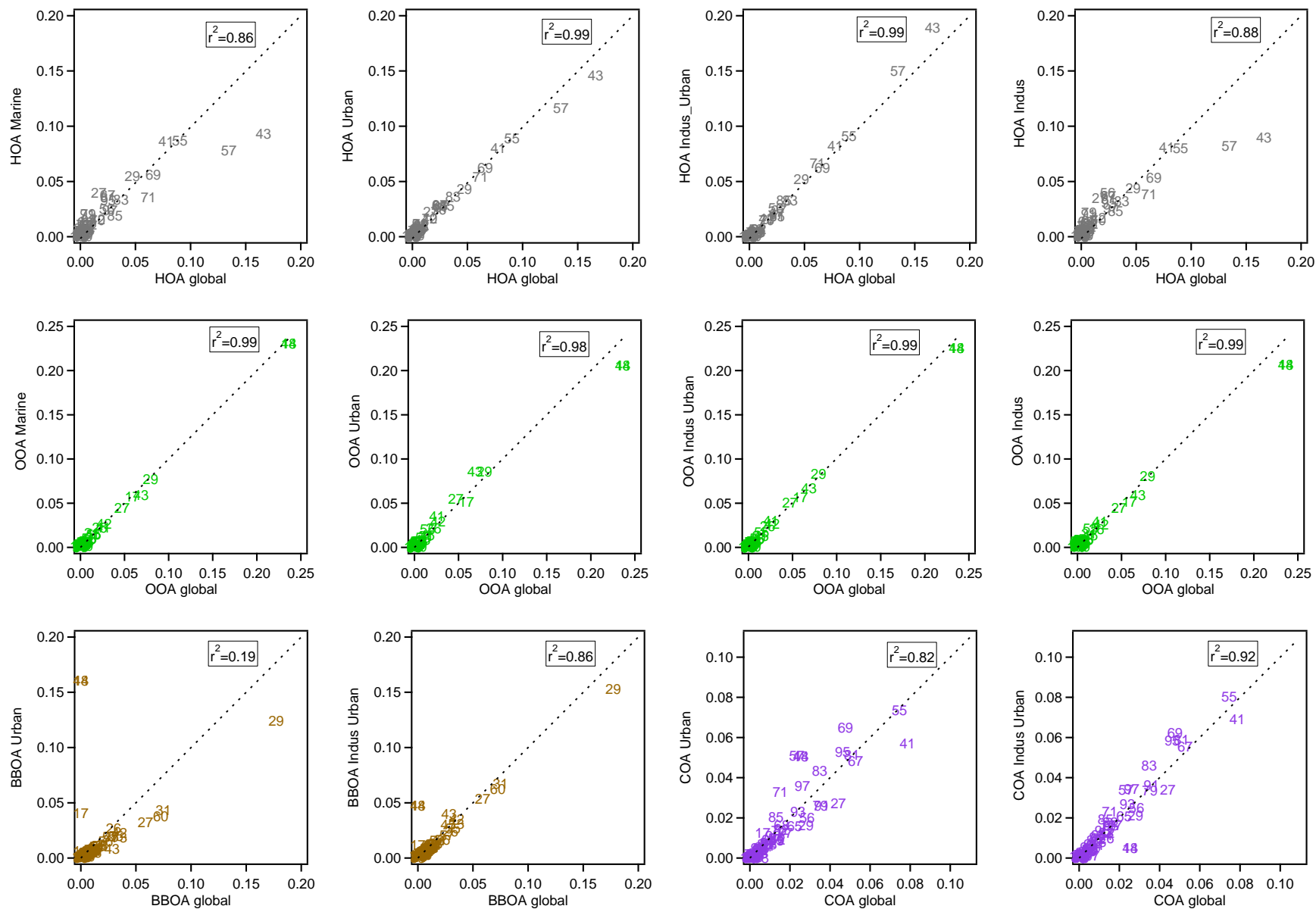


Figure 5-15 Scatter plots comparing the sector factor mass spectra with the corresponding global factor mass spectra for the unconstrained PMF. The marker numbers correspond to the m/z ratio and the dashed line to the 1:1 line.

5.2 Constrained PMF analysis

PMF analyses were performed without any constraints in the previous section 5.1. The unconstrained PMF analysis already provided good solutions for the global, seasonal and sector datasets by identifying the main organic sources impacting the sampling site. In this part, we are going to apply a constrained PMF analysis with a priori information to try to further improve the solutions.

5.2.1 Result for the global campaign

The a priori profiles of primary sources can be constrained, while secondary OA are usually allowed to vary freely (Crippa et al. 2014). The profiles of the urban sector HOA and the BBOA from winter time were chosen as constraints in the global campaign. Indeed HOA from the urban sector is more likely to be influenced only by local traffic while BBOA from winter has a “cleaner” profile than from other seasons where oxidation processes/aging may be more significant. We investigated the degrees of freedom left to the model for each constrained profile by varying the model a-value from 0 to 1 with a 0.1 step (Canonaco et al. 2013). For example, if a-value = 0.1, all of the m/z ratios in the constrained profile can vary within $\pm 10\%$.

The number of factors has been tested between 4 and 6 in constrained runs to look for possibly new factors. Finally, the 4-factor solution was chosen, which can best explain each factor meaning. An a-value of 0.5 showed a good compromise between lower Q/Q_{exp} criterion, mass spectra of every other factor and their diurnal variations. The optimum constrained solution is shown in Figure 5-16.

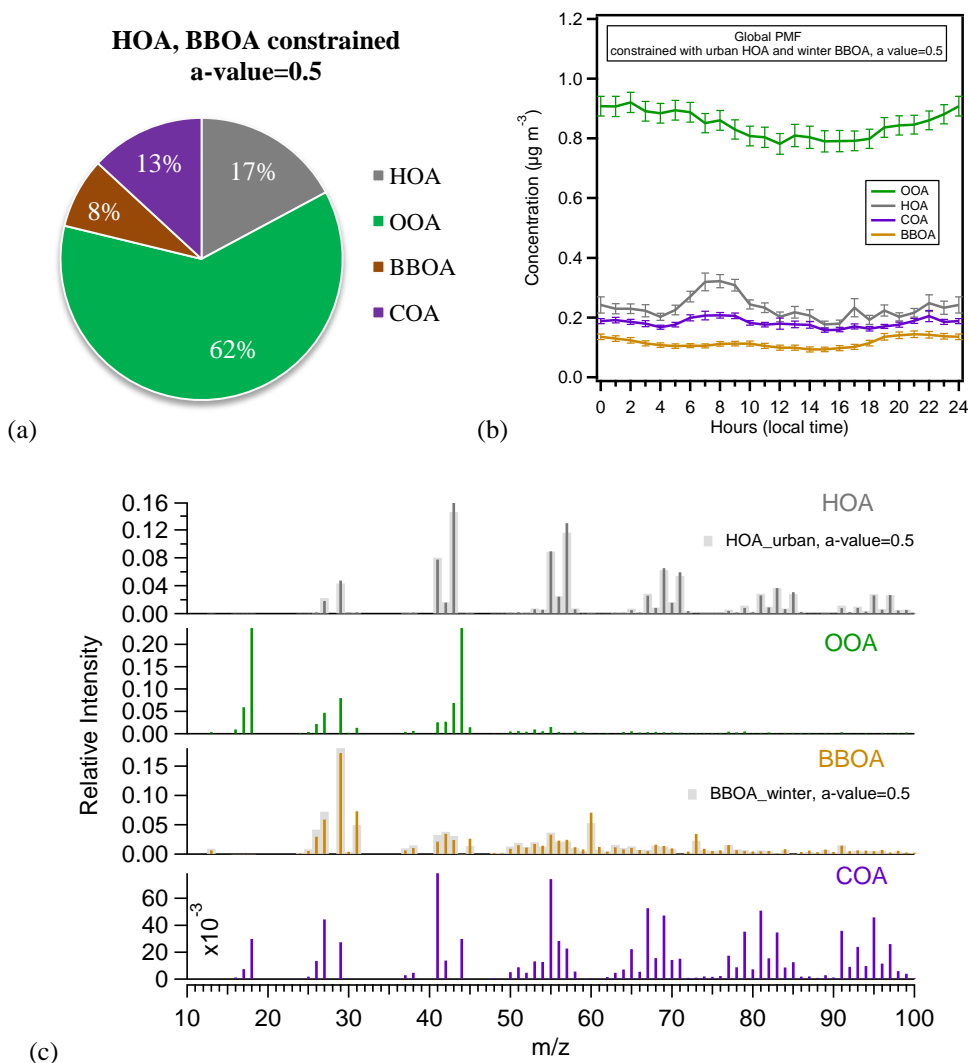


Figure 5-16 Global PMF solution with constrained HOA and BBOA (a-value = 0.5): (a) relative mass contributions, (b) daily variations and (c) mass spectra of the four factors identified

Compared to the unconstrained solution, the contribution of HOA increases by 1% and shows a better daily variation, that is to say clearer morning and evening rush hour peaks. OOA contribution decreases by 1% on average. COA is now clearly separated from HOA. BBOA also shows an increase at night time.

5.2.2 Seasonal analysis

Similarly, a constrained seasonal analysis was carried out with selected a priori profiles and similar tests on the a-value. The number of factors has been tested from 2-to-6 factor solutions that may point out to new factors in the constrained PMF analysis. The urban HOA profile was constrained for all seasons, while the winter BBOA was constrained for the

cold seasons (autumn, winter and spring) only, that is to say where it already appeared in the unconstrained analysis. No additional meaningful factor could be identified with this analysis. For summer 2013, autumn and winter, the profiles were moderately or slightly constrained (a-value in the range 0.5-0.9) whereas spring and summer 2014 needed strict constrained profiles (a-value = 0) to get reasonable solutions (mass spectra and daily profile).

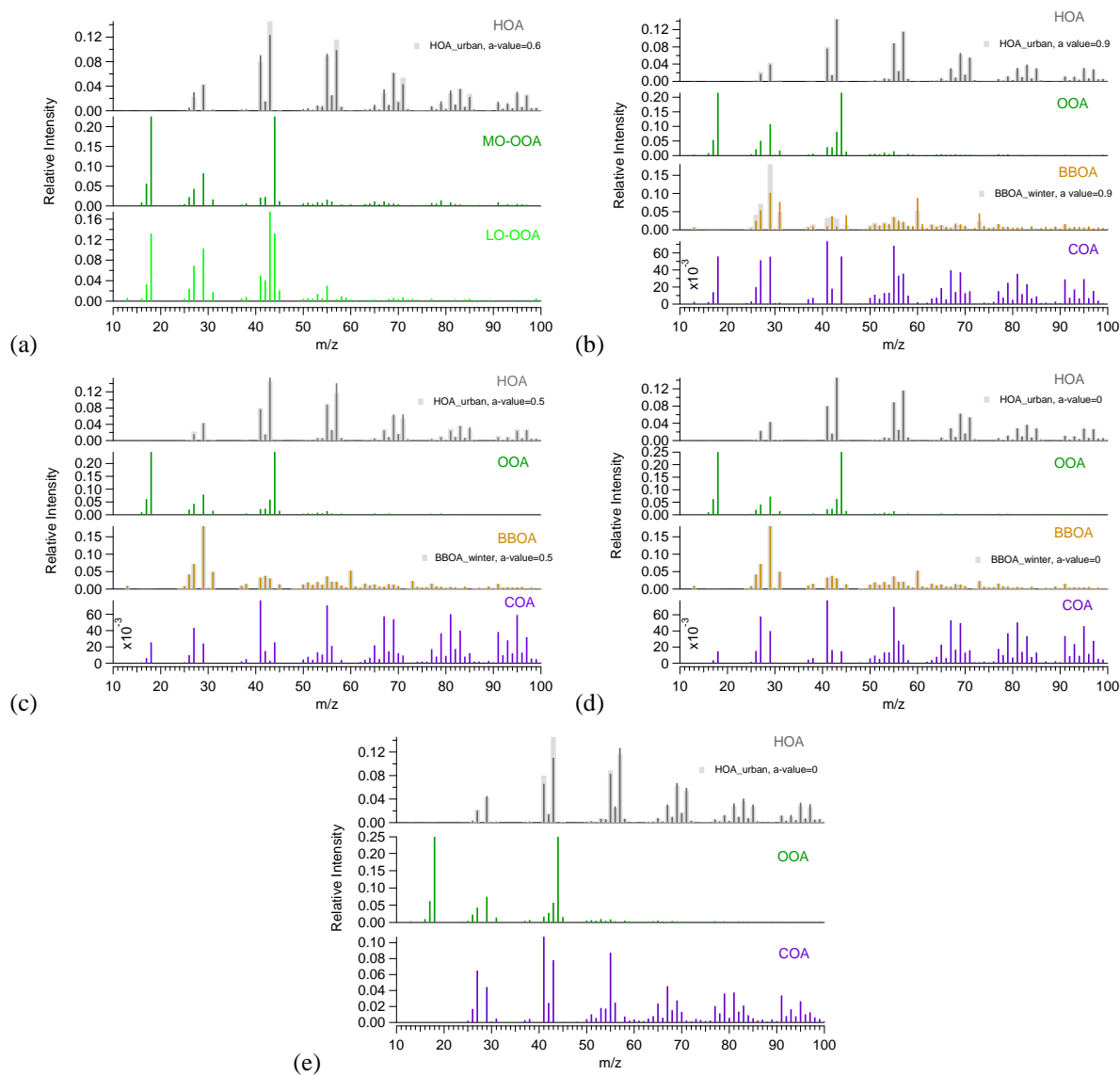


Figure 5-17 Mass spectra of the constrained seasonal PMF: (a) summer 2013 (b) autumn (c) winter (d) spring (e) summer 2014

In Table 5-9, the factor contributions are summarized for seasonal PMF unconstrained and constrained solutions. Summer 2013 and summer 2014 were quite similar with or without constraints. In autumn, OOA of the constrained solution is 10% higher, while BBOA is 8% less than in the unconstrained solution mainly because the m/z44 ratio in constrained BBOA

is limited. In winter, HOA and COA have different distributions: 12% and 18% for unconstrained solutions; 20% and 11% for constrained solutions, respectively. In spring, BBOA is only half (6%) in the constrained solution of what it is in the unconstrained one (12%).

Table 5-9 Summary of factor contributions (in %) for the seasonal PMF unconstrained and constrained solutions

Database PMF factor	Seasons									
	Summer 2013		Autumn		Winter		Spring		Summer 2014	
	uncons.	cons.	uncons.	cons.	uncons.	cons.	uncons.	cons.	uncons.	cons.
HOA	23	24	20	21	12	20	14	16	15	16
OOA	*77	*76	46	56	58	57	63	66	69	69
MO-OOA	48	46	-	-	-	-	-	-	-	-
LO-OOA	29	30	-	-	-	-	-	-	-	-
BBOA	-	-	18	10	12	12	12	6	-	-
COA	-	-	16	15	18	11	11	12	16	15

*sum of MO-OOA and LO-OOA

The daily variations were also studied for each season by comparing unconstrained and constrained solutions (Figure 5-18). In autumn, the constrained solution gives more obvious variation and separation of primary factors. Also, in the unconstrained solution, OOA had a lower concentration while BBOA was high; the constrained solution reduced the contribution of BBOA and increased that of OOA. Winter time is similar to autumn, but in unconstrained PMF, COA had more importance than HOA. After applying constraints, COA decreased to a level similar to other seasons. In spring, in unconstrained PMF, the primary sources (HOA, BBOA and COA) co-varied with each other and were therefore probably not well separated. Their daily profiles are largely improved in constrained results. Finally in summer 2014, HOA and COA are well separated with distinct daily variations giving peaks at rush hours in the morning (6-8 am) and at lunch time (noon), respectively in both unconstrained and constrained solutions. This is the only season where COA showed a typical lunch time peak.

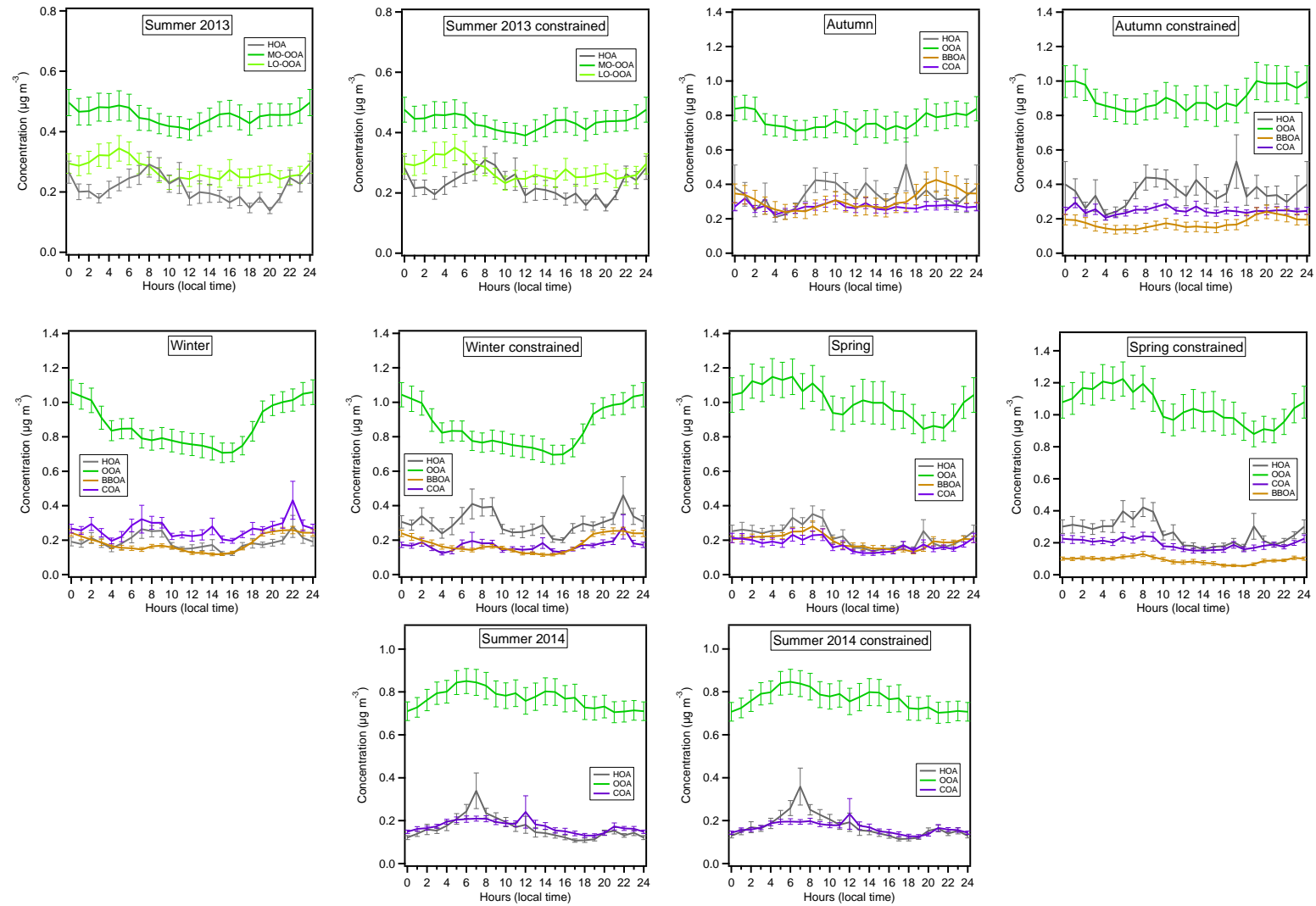


Figure 5-18 Comparison of the daily variations of unconstrained and constrained (urban HOA, winter BBOA) seasonal PMF solutions

5.2.3 Sector analysis

The same constraints as for the seasonal analysis were applied to the sector analysis. The a -value varied from 0 to 1 with a 0.1 step for all four sectors. The numbers of factors analysis are carried out for 2-to-6 factors for each wind sector.

Figure 5-19 shows the obtained mass spectra for the four sectors. For the marine and indus sectors, 3-factor solutions are presented to investigate the presence of a new factor (F3). Marine F3 mass spectrum is quite similar to HOA, and therefore could be another primary emission source related to combustion processes. This factor will be further explored in section 5.3.1 dealing with ship emissions. In the industrial sector, a new third factor (16% of OA) presents a mass spectrum mixing m/z ratios which could correspond to C_xH_y fragments (m/z 56, 67, 79 and 91) and also oxygenated peaks. The fingerprint could not be related to any known profile in the literature, but very few studies have been conducted at sites influenced by industrial activities. The time series of this profile shows a slight correlation with SO_4 (Figure 5-20a, $r = 0.55$) and UVPM (Figure 5-20b, $r = 0.53$). The latter parameter is related to the absorption at 370 nm of particulate aromatics, including PAHs (Polycyclic aromatic hydrocarbons). Its daily variation (Figure 5-21) is also different from HOA and would rather point out to a continuous source. PAHs have been already observed as emitted significantly by the industrial sector in Dunkirk in winter time using a HR-ToF-AMS that allows to measure fragments at higher m/z (up to ~ 400) therefore leading to an unequivocal detection of these compounds (Crenn 2013). The agreement with these two tracers, we can assume that industrial F3 is linked to industrial sources.

No additional sources were found in the two other sectors and therefore the 4-factor solutions were constrained using a -values of 0.2 for the indus-urban sector and 0.8 for the urban sector only to improve the MS and daily variation for the other factors.

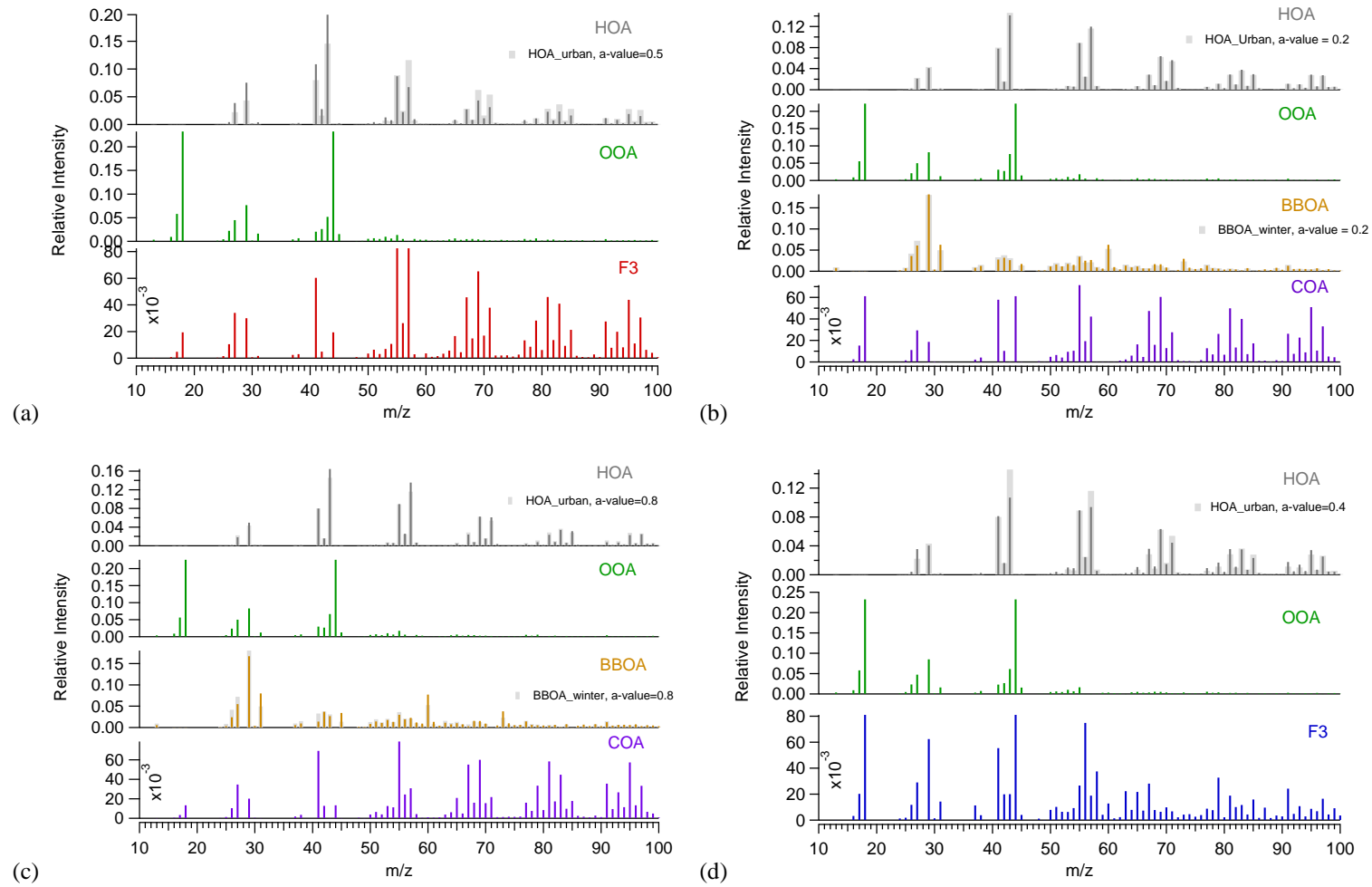


Figure 5-19 Mass spectra of constrained sector PMF: (a) Marine (b) Urban (c) Indus-urban (d) Indus

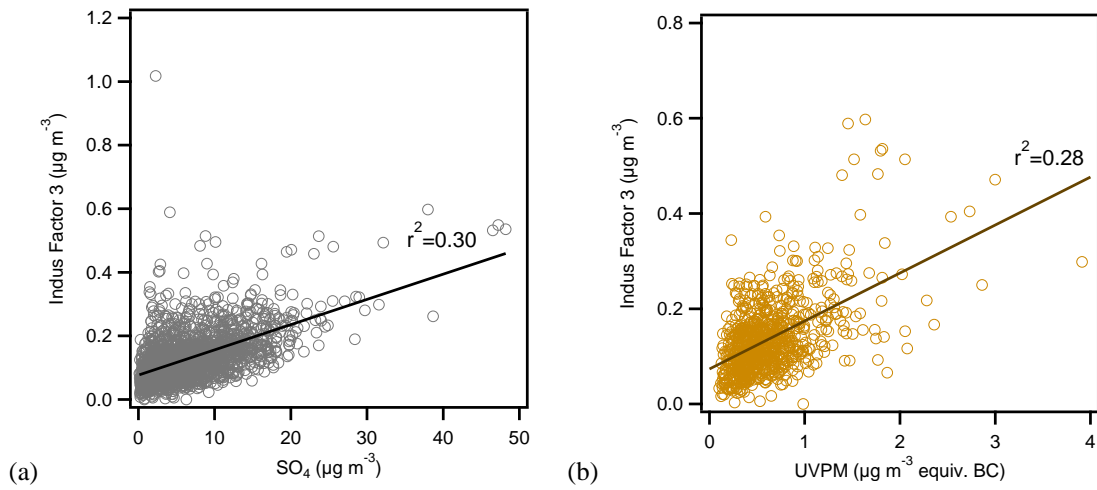


Figure 5-20 Comparison of Indus F3 mass concentrations with: (a) Industrial SO_4 (b) Industrial UVPM

The diurnal variation of PMF factors in the different sectors is presented by comparing unconstrained and constrained solutions (Figure 5-21).

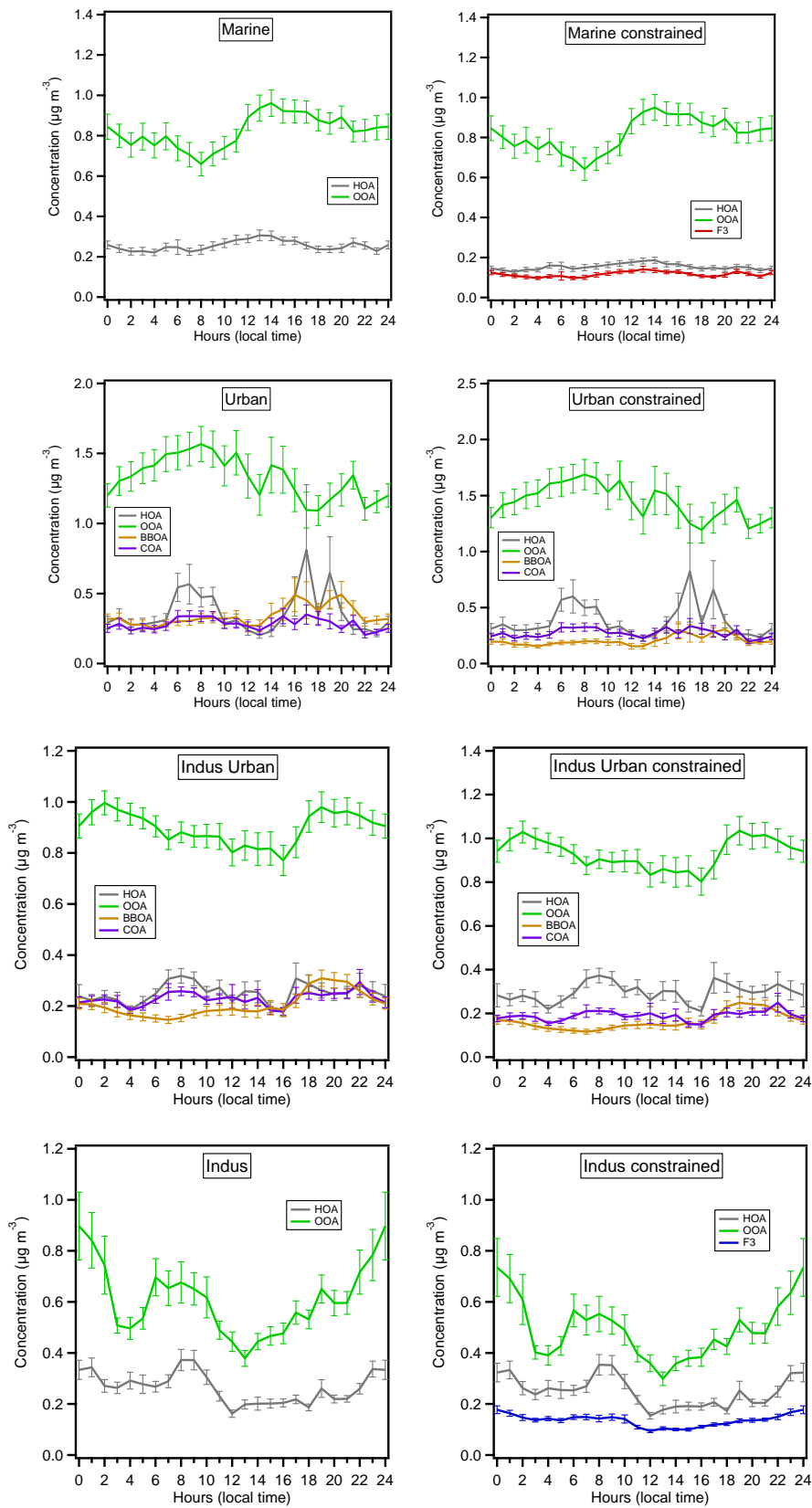


Figure 5-21 Comparison of daily patterns for unconstrained and constrained PMF sector analysis

In the marine sector, HOA shows no significant peak because of the lack of direct emission. In constrained marine sector, F3 shows no significant time dependence. In the urban sector, HOA are found clearly morning and afternoon peak than any other sectors. The strongest peak occurred in the early morning (6-8am) and the end of afternoon (5-7pm), which corresponds to the traffic rush hours. The large standard deviation for HOA and BBOA indicates that the apportionment of these species is still uncertain or that the site is not always under the influence of these sources during the rush hours. In the constrained solution, BBOA has largely decreased in the afternoon. In the indus-urban sector, the constrained HOA and COA are better separated than in the unconstrained one.

Table 5-10 Summary of factor contributions (in %) for the sector PMF unconstrained and constrained solutions

Database PMF factor	Sector							
	Marine		Urban		Indus urban		Indus	
	uncons.	cons	uncons.	cons	uncons.	cons	uncons.	cons
HOA	24	14	16	16	16	19	30	28
OOA	76	75	58	63	57	59	70	56
BBOA	-	-	14	9	13	10	-	-
COA	-	-	12	12	15	12	-	-
Marine F3	-	11	-	-	-	-	-	-
Indus F3	-	-	-	-	-	-	-	16

Solutions of unconstrained and constrained sector PMF analysis are summarized in Table 5-10. For marine sector, unconstrained PMF separated only two factors while constrained analysis separated marine F3 (11%) mainly from HOA. Urban sector solution didn't change identified factors, but the contributions of OOA and BBOA are slightly different. In indus-urban sector, the small changes of contributions are found between HOA and COA, then between OOA and BBOA. For industrial sector, the new found F3 (16%) is mainly separated from OOA.

5.3 Case studies

In this section, three different case studies are presented. First, as the Dunkirk harbor ranked as the 7th in Northern Europe, with approximately 600 ship movements per day, and the sampling site was located nearby a lock, we found interesting to investigate the possible impact of ship emissions on the measurement site and if we could estimate the ship contribution to PM₁ concentrations and chemical composition. Second, sea breeze events can affect our sampling site since it is close to the North Sea (less than 30 m away and 6 m above

sea level), Finally, six important pollution events were identified during the LOP and analyzed.

5.3.1 Ship emissions

5.3.1.1 Descriptive results

Ship emissions are expected to increase with international trade expansion which could strongly impact air quality in coastal areas. Furthermore, these emissions could also influence new particle formation processes in harbor cities. The most important emissions by ship traffic are NO_x, SO₂, particulate matter including Black Carbon (BC) and VOC (volatile organic carbon) (Moldanová et al. 2009). Globally, ship emissions account for about 15% NO_x emissions, 5–8% sulfur oxides, and 1.2–1.6 million metric ton PM₁₀ per year (Corbett et al. 2007). In Europe, shipping emissions contribute up to 7%, 14% and at least 11% of ambient PM₁₀, PM_{2.5}, and PM₁ at coastal areas (Viana et al. 2014). In general, commercial ship engines use either heavy fuel oil (HFO) or diesel fuel (DF). HFOs have higher molecular weight, carbon/hydrogen ratio, and sulfur content (2 to 5%) (Celo et al. 2015). HFOs also contain high concentration of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (Sippula et al. 2014). These compounds are lower in DF emissions, which in turn has higher concentrations of elemental carbon (“soot”) (Oeder et al. 2015). Currently, the third kind of fuel, marine gas oil (MGO) is the most used distillate fuel for marine shipping and contains up to 1% sulfur. Epidemiological studies estimate up to 60,000 deaths per year due to ship emission PM (Corbett et al. 2007). Recently, Aksoyoglu et al. used an air quality model to estimate the contribution of ship emissions (ozone, PM_{2.5}, nitrogen and sulfur compounds) for 2006 in Europe (Aksoyoglu et al. 2016). They suggest ship emissions caused increases of PM_{2.5} 10-15% and particulate sulfate 30-35% in the North Sea.

The Dunkirk harbor, with ~600 ship movements per day, ranks as the third in France and the 7th in Northern Europe. It is also the most important French port for ore, coal, fruits and copper imports (Dunkerque-port 2016). Such a heavy maritime transport could also be an important source of air pollution. However, these emissions are poorly characterized. Three main locks (DG : De Gaulle ; Wa : Watier ; Tr : Trystram) of the Dunkirk harbor are indicated in Figure 5-22. We focused our study on the ship movements of the Watier lock which is the nearest one to our measurement site (< 10 m). A total of ~2,200 ship movements were reported over the duration of the long campaign. The exact timetable of each ship passage and ship characteristics could help us better identifying the ship emission plumes that can affect

the sampling site. In the harbor, there are also six tugboats assisting ships for passing the lock (power 2600-4400 CV). The tugboats use powerful diesel engines which can emit large concentrations of pollutants. They represent 39% of the ships identified.



Figure 5-22 Three main locks in the Dunkirk harbor, Port Est (DG : De Gaulle ; Wa : Watier ; Tr : Trystram)

Ship emission events were identified based on three conditions: (i) the wind direction should come from the ship track (0°-180° and 315°-360); (ii) a significant increase in one of the pollutant concentrations should be observed – the increase was fixed at $1 \mu\text{g m}^{-3}$ or higher for particulate species (Org, SO_4 , BC, UVPM), $\Delta\text{CO}_2 > 1.5 \text{ ppm}$ and $\Delta\text{SO}_2 > 1 \mu\text{g m}^{-3}$, for a given ship movement in the Watier lock; (iii) the duration of each pollutant peak should last no longer than 30 min to ensure it is only due to a local ship emission. A total of 228 ship plumes were identified over the LOP and some statistics are given in Table 5-11.

Table 5-11 Identified ship emissions in the Watier lock during the long observation period

	BC ($\mu\text{g m}^{-3}$)	UVPM ($\mu\text{g m}^{-3}$ equiv. BC)	Org ($\mu\text{g m}^{-3}$)	SO_4 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	SO_2 ($\mu\text{g m}^{-3}$)	CO_2 (ppm)
Number of observations	163	167	124	14	111	95
Mean $\pm 1 \sigma$	3.6 ± 3.3	2.9 ± 2.1	7.0 ± 9.2	1.5 ± 1.2	11.3 ± 14.9	6.7 ± 5.3
Median	2.8	2.4	4.0	1.0	6.0	5.0
Max	26.4	13.2	65.0	4.2	87.0	35.0

BC has an average concentration of about $3.6 \mu\text{g m}^{-3}$, which is 5 times higher than its annual average. The highest concentration ($26 \mu\text{g m}^{-3}$) was reached on January 30, 2014 (Figure 5-23). The median is $2.8 \mu\text{g m}^{-3}$ which is close to average value indicates the most of the events have similar concentrations. As mentioned in Chapter 2, the aethalometer is able to detect and give a qualitative information on aromatic compounds (named UVPM for UV-absorbing Particulate Matter and including PAHs) in submicron particles at $\lambda = 370 \text{ nm}$. UVPM is largely present in ship emissions with 167 peaks observed. Organics show a large variation depending very likely on different ship engines and their fuel. The average is 2-3 times higher than the annual average with up to $65 \mu\text{g m}^{-3}$ over a 30 min average. SO_2 is another important pollutant detected in the plumes, reaching $87 \mu\text{g m}^{-3}$ over 15 min. Interestingly, particulate sulfur was not found significant, which shows sulfur emissions are mainly gaseous, although secondary sulfate will be formed later on. CO_2 peaks confirm fuel combustion during the ship passage.

Figure 5-23 illustrates 8 ship plumes identified on January 30, 2014, which led to the emissions of BC, particulate organics, SO_2 , CO_2 and UVPM in various proportions. The first ship passed the Watier lock at about 7 am and emitted about $15 \mu\text{g m}^{-3}$ organics, $8 \mu\text{g m}^{-3}$ BC, $7 \mu\text{g m}^{-3}$ SO_2 , 9 ppm CO_2 and $8 \mu\text{g m}^{-3}$ (equiv. BC) UVPM on top of the background levels. The last ship passage at 9 pm contributed $42 \mu\text{g m}^{-3}$ to PM_{10} . On this single day, ship emissions can be a significant source for local PM pollution.

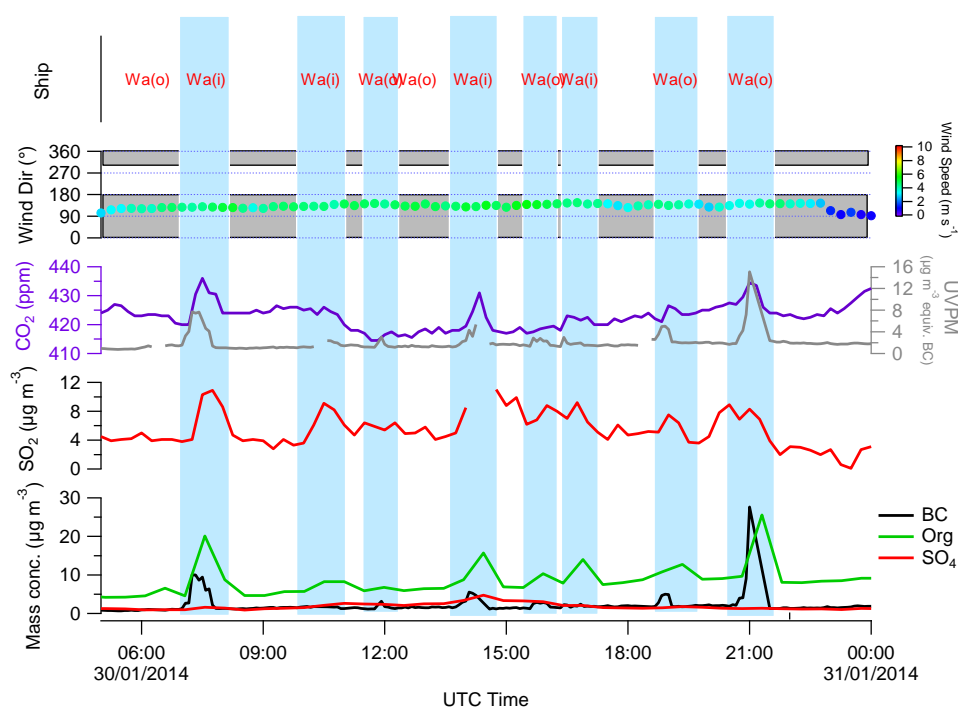


Figure 5-23 Profile of ship movements for Jan. 30, 2014 (W: Lock Watier; o: out; i: in)

Time series of these six main pollutants due to ship emissions are presented in Figure 5-24. Generally, the ship emissions are more important in autumn/winter time than in summer. The ship engines probably emit more pollutants at cold temperatures as is also observed for car exhausts. The highest concentration is found in winter time for all species except CO₂. Each species has its own temporal variation which indicates the ship emissions are quite variable depending on ship type, engine, fuel and meteorological conditions. BC and UVPM are found to have similar variability ($r^2 = 0.79$, Annex 5 Figure A5-4).

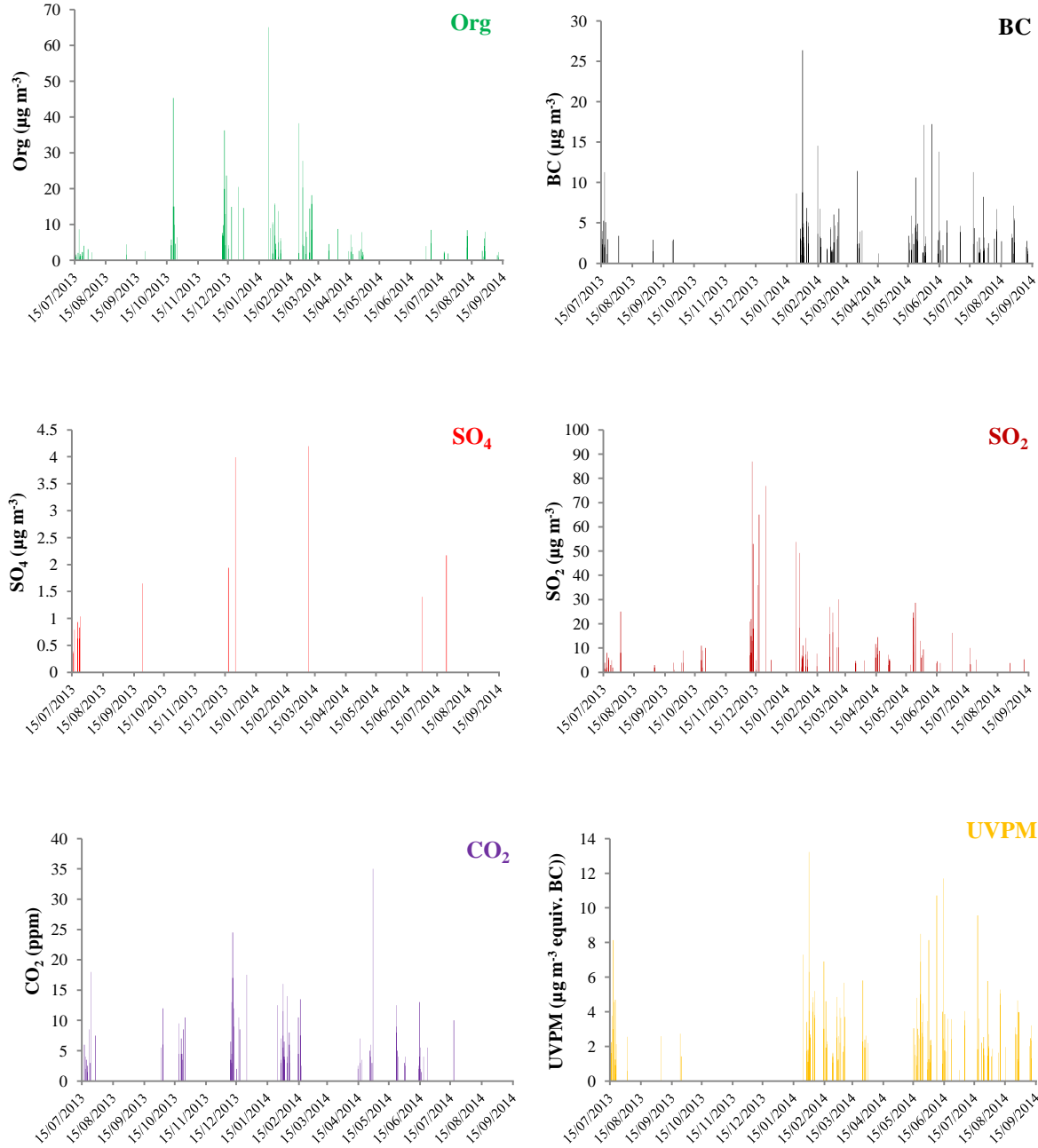


Figure 5-24 Time series of all pollutants related to ship emissions during the long observation period

In order to estimate the ship emission contributions, we compared the concentrations of each pollutant with those from the LOP and the four different wind sectors (Figure 5-25). Particulate organics, BC and UVPM for ship emissions are 4-5 times higher than their respective average values during the LOP. For SO_4 and SO_2 , as already discussed, the industrial sector is the main source of these pollutants. Nevertheless ship emissions are still contributing significantly and more than the other sectors. SO_2 has an average concentration about $4 \mu\text{g m}^{-3}$ in the marine sector and $16 \mu\text{g m}^{-3}$ for data points influenced by ship emissions. CO_2 from ship emissions is not significantly different from other sectors, but still slightly higher than in the global average and the marine sector.

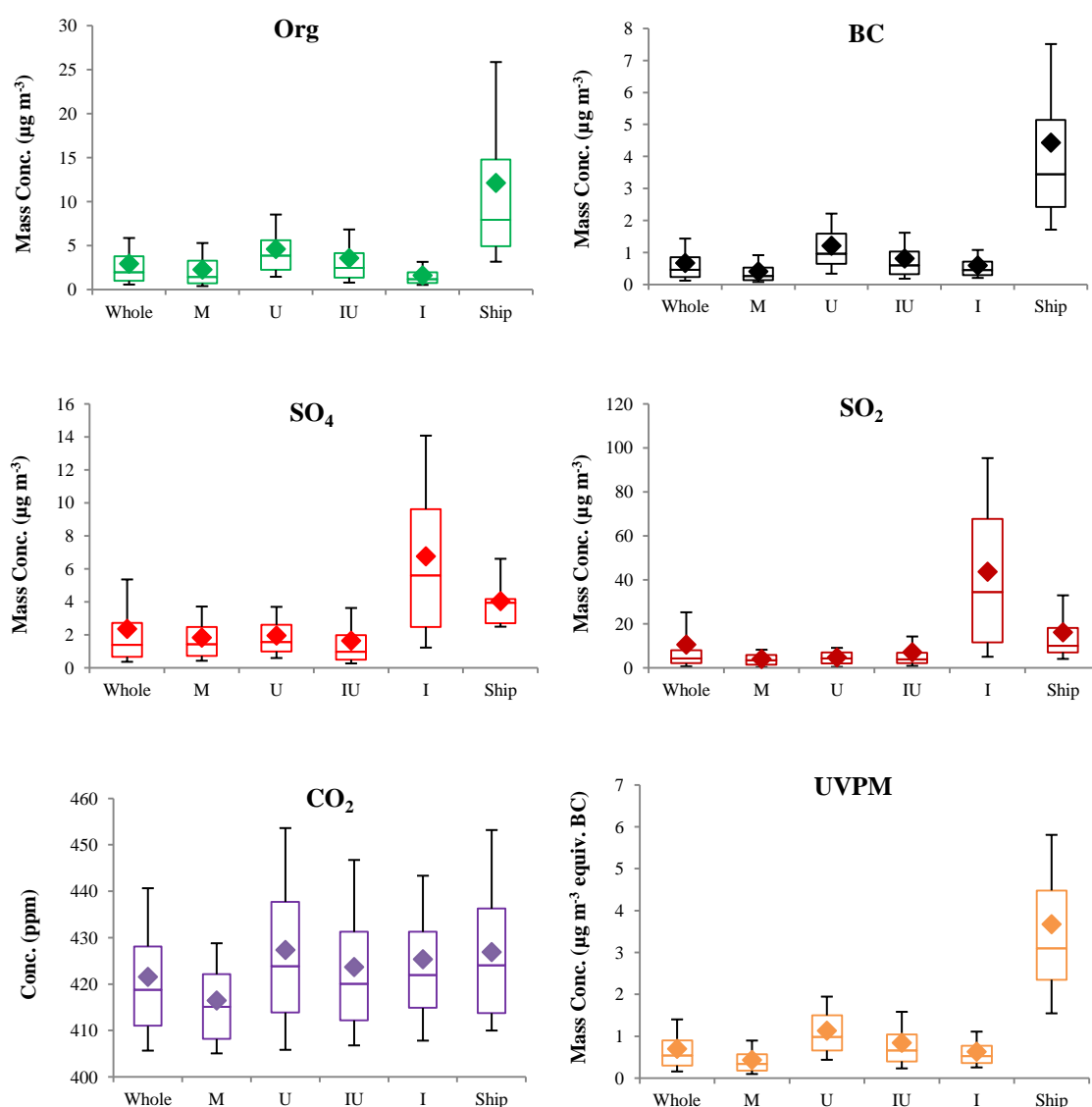


Figure 5-25 Comparison between ship emissions and the LOP /sector concentrations. The data corresponds to mean (diamond), median (horizontal line), 25th and 75th percentiles (lower and upper box), and 10th and 90th percentiles (lower and upper whiskers).

The organic fraction of ship emissions are discussed in the following part. 30 ship passages have been identified if their contributions to organic fraction are more than 70% of the total organics. The average mass spectrum is shown with one standard deviation (Figure 5-26).

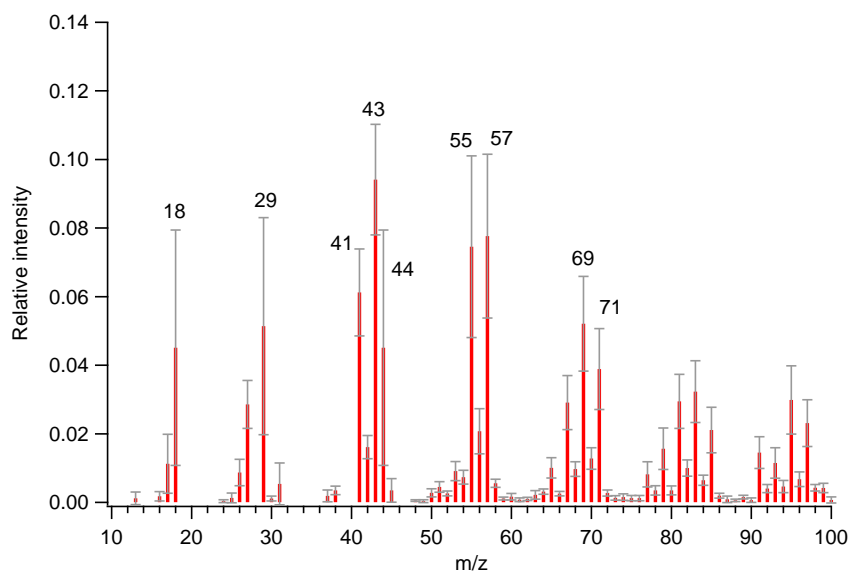


Figure 5-26 Average mass spectra of organic ship emissions with one standard deviation (grey)

The single mass spectrum of each ship was compared to the average MS (Annex 5 Figure A5-5). Most ships show a good correlation with the average MS. Few ships show different MS fingerprints which can be explained by ship/fuel type and related weather conditions. The average ship MS has also been compared with reference close sources (Figure 5-27), such as another ship factor identified by PMF analysis (Chang et al. 2011); ship track emission (Coggon et al. 2012); diesel truck exhaust (Mohr et al. 2009); diesel bus exhaust (Canagaratna et al. 2004); pure diesel fuel (Canagaratna et al. 2004) and pure lubricant oil (Canagaratna et al. 2004). The best correlation was found with diesel bus exhaust ($r^2 = 0.96$). The correlation with the ship factor, truck exhaust and pure lubricant oil is also good ($r^2 > 0.8$). The organic fraction of ship emission is found related to combustion of diesel fuel and utilization of lubricant oil which is quite similar with bus exhaust. Lastly, the mass spectrum of marine F3 (obtained from the constrained PMF sector solution) was also compared with average ship OA. A relatively good correlation is found ($r^2 = 0.59$) between the two factors, suggesting that the marine F3 in the constrained PMF analysis may indeed be due to ship emissions.

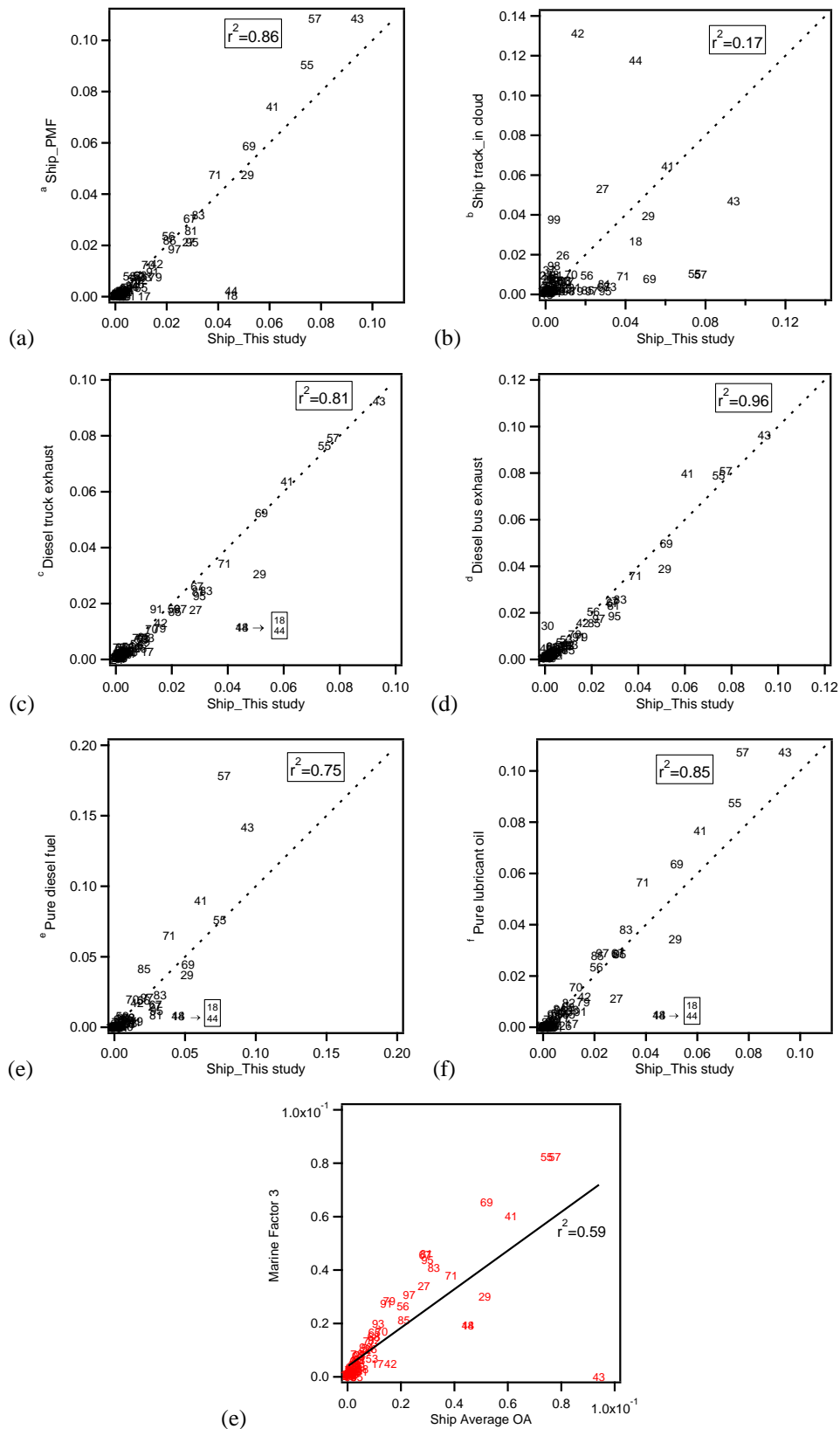


Figure 5-27 Correlation between average MS of ship OA with reference MS of literatures and PMF factor (Marine F3).

^a(Chang et al. 2011) ^b(Coggon et al. 2012) ^c(Mohr et al. 2009) ^d(Canagaratna et al. 2004) ^e(Canagaratna et al. 2004) ^f(Canagaratna et al. 2004)

5.3.1.2 PMF analysis of the ship particulate organics

In this section, the OA fraction of ship emissions has been studied by the PMF source apportionment model. The time series of 124 organic aerosol increases due to ship is shown in Figure 5-28. The concentration of 30 selected OA for which ship emissions contributed more than 70% to total OA varied from 2 to 70 $\mu\text{g m}^{-3}$.

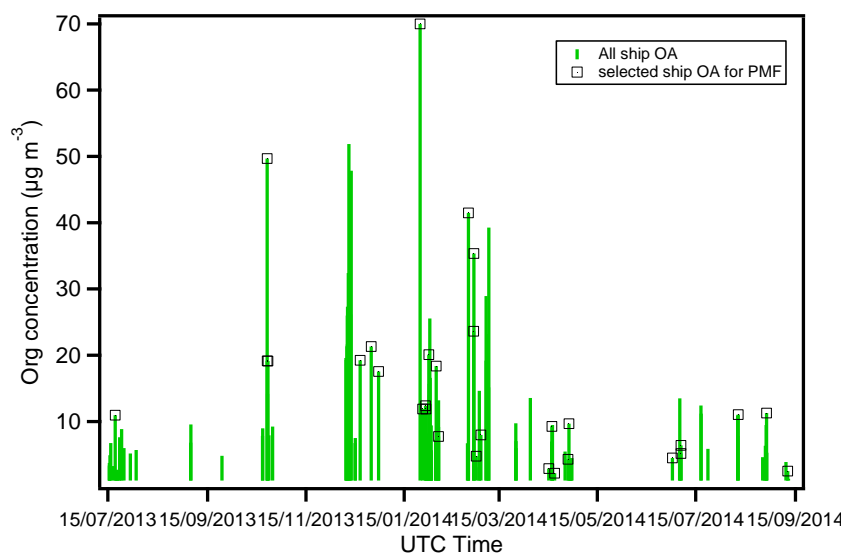


Figure 5-28 Time series of all ship OA emissions (green sticks) and 30 selected OA data points (open squares) for which ship emissions contributed more than 70% to total OA

As the ship average OA profile is similar to diesel engine and lubricant MS, it could be difficult to separate it from HOA with unconstrained conditions, especially because its occurrence in the dataset is yet scarce and the model cannot “find” it. So both the profile of average ship OA (ShOA) and time series of these 30 ship passages were constrained in the PMF model. As global PMF already give a 4-factor solution, the number of factors was set to 5, including constrained ship emission OA with a-value varied from 0 to 1 with a 0.1 step.

The Q/Qexp values are shown in Figure 5-29. In general, Q/Qexp value should be less than 2 as recommended by Paatero and Tapper (Paatero and Tapper 1993). Therefore, solutions with a-value > 0.5 were selected since they all respect that condition and stay relatively constant.

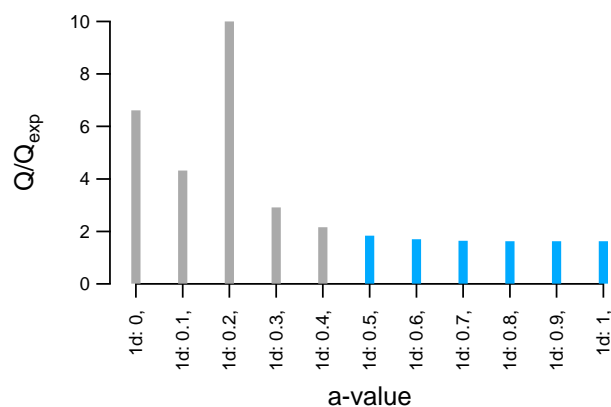


Figure 5-29 Q/Q_{exp} values for a-value from 0 (constrained) to 1 (non-constrained)

The contributions of each PMF factor from the 5-factor solution were studied more closely with a-value from 0.5 to 0.7 and results are presented in Annex 5 Table A5-2 and Figure A5-6.

The measured ship OA contributions to total OA and the calculated ShOA contribution from PMF solutions (a-value = 0.5 – 0.7) are presented in Figure 5-30. When a-value = 0.5, the estimated ShOA contributions by PMF are closer to the measured ship OA contribution. In general, most estimated ShOA (90%) contribute more than 70% to total OA, except for #5, 14 and 17. As ShOA and HOA have quite similar profiles, in a few cases, the model could not separate the contribution of these two factors clearly. Also the instrument is limited by its unit mass resolution. In a further study, higher mass resolution instrument (e.g. AMS) could be used to better separate HOA and ShOA.

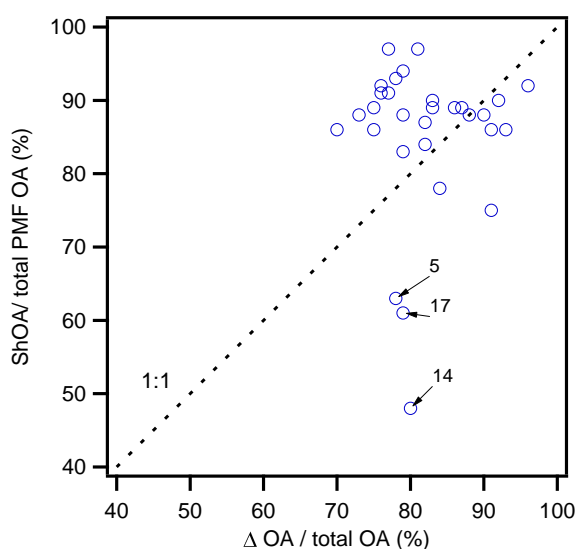


Figure 5-30 Correlation of modeled ShOA contribution (a-value = 0.5) with measured ship contribution

The mass spectra of 5-solution with ShOA constrained are presented in Figure 5-31. After constraining the ShOA factor, the other previously identified factors (HOA, OOA, BBOA and COA) are still well identified.

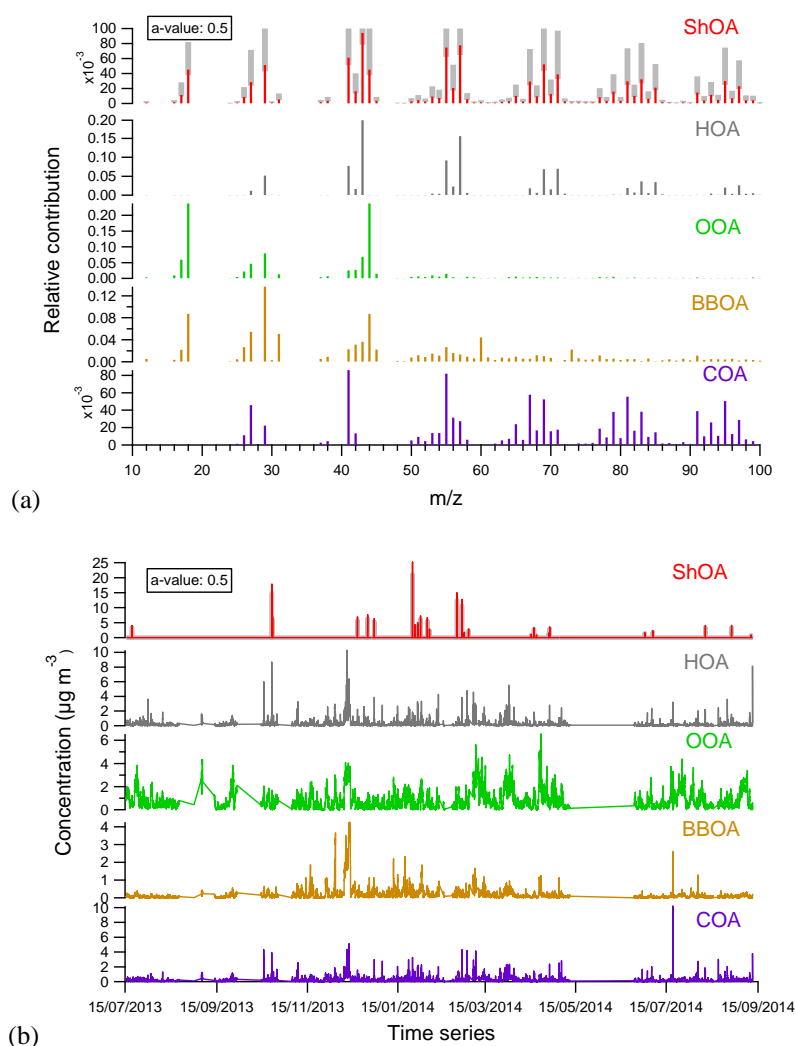


Figure 5-31 Profile and time series for the 5-factor global PMF solution with ShOA constrained (a-value = 0.5)

In Figure 5-32, the example of ship passage # 15 (Feb. 23, 2014 9:30 pm) is used to illustrate the comparison between the unconstrained PMF 4-factor solution and the ship-constrained 5-factor solution. The 4-factor solution allocates the peak to HOA and COA which have profiles quite similar to ShOA. In the 5-factor solution however, ShOA contributes 90% to total OA at this point which is close to the observed increase of organics (92%). Besides, the unconstrained PMF at this point is less able to reproduce the total mass of organics than constrained results, which suggests ShOA helps to reduce the model residuals and better explain these occasional high concentration peaks.

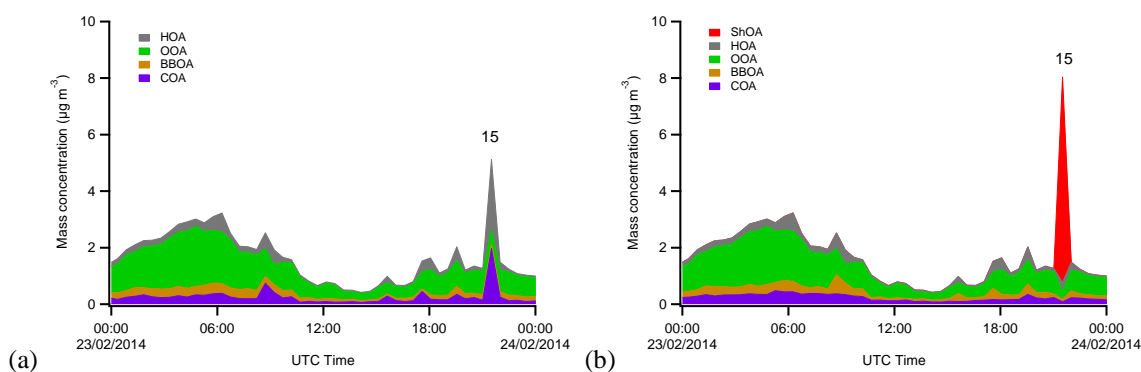


Figure 5-32 Comparison of (a) unconstrained 4-factor PMF solution and (b) ship-constrained 5-factor solution for ship movement #15

After the global analysis with the 30 data points contributing the most to the total OA, the PMF analysis was carried out for the 124 ship passages (Table 5-11) by reducing the input matrix for PMF model to these observations. The ShOA profile was again constrained with α -values varied from 0 to 1.

Finally, a 3-factor solution involving a strong constraint on the ShOA factor (α -value=0.1) was selected based on the factor physical meanings and the best HOA profile (Figure 5-33). Even if overall, the ship emissions are only a minor factor, their contribution to the total OA on this reduced dataset is predominant with 53% on average. The time series shows that ShOA contributes more than 50% of total OA in most ship passages which is not a negligible source in coastal zone.

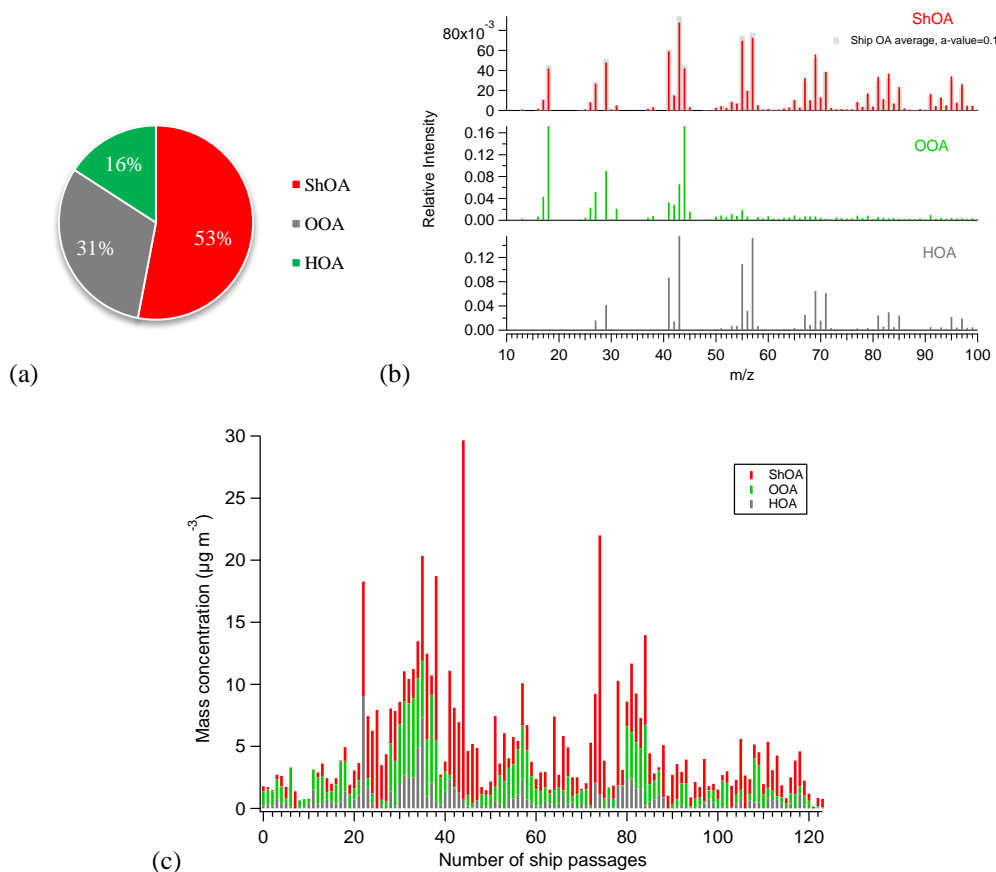


Figure 5-33 PMF solution of only ship passage data base (a) pie chart (b) mass spectra (c) contributions for each ship movement in the Water lock

5.3.2 Sea breeze events

During the entire study, 21 breeze events were identified, with 9 events for summer 2013 and 12 events for summer 2014. The ACSM measurements are available only for 5 events during summer 2013 and all 12 events during summer 2014.

To get a better understanding of the breeze effect on PM₁ concentrations, daily measurements of PM₁ (ACSM) and BC performed at the measurement site during each event are compared to PM₁₀ and PM_{2.5} measurements performed at the closest ATMO stations (Saint-Pol-sur-Mer and Capelle-la-Grande), taking into account meteorological parameters (wind direction and speed, RH, temperature, σ_w). Saint-Pol-sur-Mer is downwind of our sampling site when the wind blows from the North-East, whereas Capelle-la-Grande is downwind when it blows from the North.

A typical breeze event is shown for July 18, 2014 in Figure 5-34. The breeze lasted from 2 pm to 8:15 pm (UTC). In Figure 5-34a, the wind direction changed from SSE to NNW

at the beginning of the breeze, with relatively high wind speeds ($\sim 6 \text{ m s}^{-1}$). During the breeze, the temperature decreased from 35 to 22°C, the RH increased from 40% to 80% and σ_w decreased from 1 to 0.1 m s^{-1} . The NR-PM₁ mass concentration increased from 13 to 20 $\mu\text{g m}^{-3}$, especially the inorganic species (nitrate, sulfate and ammonium). Around 6 pm, the wind speed decreased to less than 2 m s^{-1} and the direction changed from NNW to N. This breeze event ended at 20:15 with strong winds (wind speed $>10 \text{ m s}^{-1}$) and the direction shifted to the industrial sector (W), which brought high SO₂ and SO₄ concentrations to the measurement site. σ_w reached 1.5 m s^{-1} under this condition, which favored the mixing of industrial plumes to the ground level.

After the breeze, the nitrate and organic concentrations decreased to low levels ($< 0.5 \mu\text{g m}^{-3}$, and 3 $\mu\text{g m}^{-3}$, respectively). In Figure 5-34b, PM₁₀ and PM_{2.5} mass concentrations show a significant increase from 20 up to 90 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM₁₀ and 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{2.5}. These results indicate an impact of the breeze on PM mass concentrations and on their chemical composition.

The organic fraction can be furthermore investigated using the seasonal constrained PMF solutions (Figure 5-34c). Clearly, OOA dominates for this breeze event, which points out to a regional transported air mass. After the breeze, OOA decreased more than 50%. The time series of 15 other sea breeze events can be found in Annex 5, Figure A5-7.

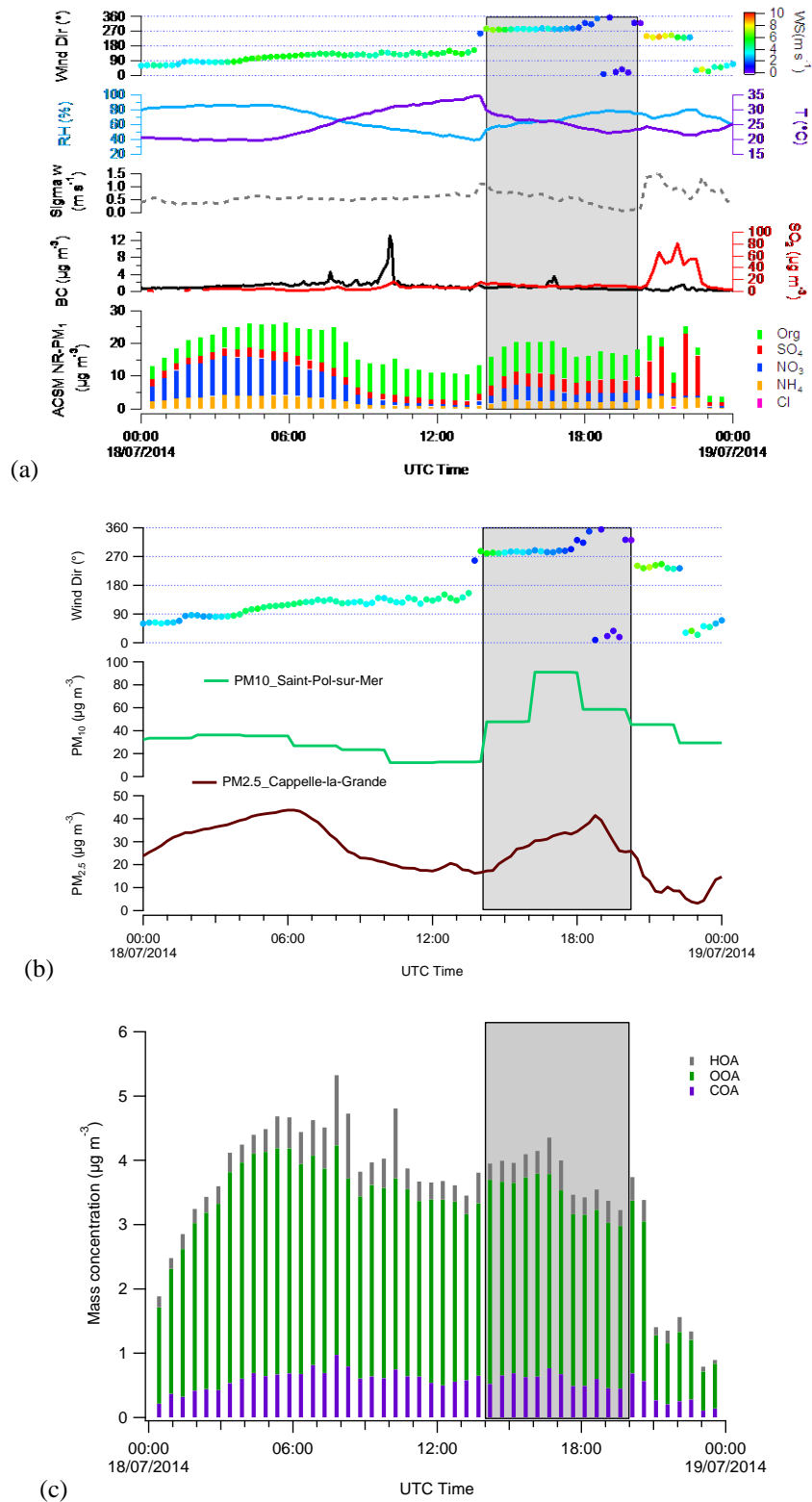


Figure 5-34 Sea breeze event on July 18, 2014: (a) PM₁ measurements (ACSM and BC) with meteorological parameters; (b) PM₁₀ and PM_{2.5} measured by nearby ATMO stations; (c) constrained PMF results for OA. The grey zone corresponds to the sea breeze period.

More investigation on breeze events observed during this LOP are currently part of the work of Cyril Gengembre's PhD at the Université du Littoral Côte d'Opale under the supervision of Hervé Delbarre.

5.3.3 Pollution episodes

Up to now, a PM exceedance episode is defined according to European regulations as a PM₁₀ daily average concentration exceeding 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ for the information threshold and 80 $\mu\text{g m}^{-3}$ for the alert threshold (Décret 2010). There is no official definition for PM₁. Based on our observations, a PM₁ pollution episode was defined in this study as a daily PM₁ average concentration higher than twice the annual average concentration, that is to say 19.4 $\mu\text{g m}^{-3}$, lasting for at least three consecutive days. Six episodes have thus been identified in July, September, December and March during 2013-2014. Table 5-12 summarizes the duration, average concentration, and meteorological parameters for each episode. In general, PM₁ pollution episodes lasted from 4 to 7 days with average concentrations from 20 to 35 $\mu\text{g m}^{-3}$. The main wind is from marine sector with mixture of other sectors depending on episode. Average wind speed is from 2 to 4 m s^{-1} and average temperature varies from 5°C in winter episode and 21°C in summer time. The relative humidity is quite high from 70 to 90%. The detail study of each episode could provide a better understanding of original, composition and variation of PM pollutions, which will help the authority making efficient reduction actions.

Table 5-12 A few statistics describing the six pollution episodes

	Episode 1	Episode 2	Episode 3	Episode 4	Episode 5	Episode 6
Start time	21/07/2013 12 : 34	23/09/2013 20 : 25	09/12/2013 05 : 31	11/03/2014 04 : 57	27/03/2014 03 : 16	03/09/2014 06 : 48
End time	24/07/2013 06 : 27	26/09/2013 04 : 28	14/12/2013 01 : 22	15/03/2014 03 : 51	02/04/2014 19 : 18	07/09/2014 21 : 21
Average PM₁ ($\mu\text{g m}^{-3}$)	20.9	32.5	35.1	31.0	26.2	21.5
Wind Sector	Marine/ Indus_Urban	Marine	Urban/ Indus_Urban	Marine/ Indus	Urban/Marine	Marine
Wind Speed (m s^{-1})	2.8 ± 1.0	2.5 ± 1.2	4.3 ± 0.9	3.4 ± 1.8	3.2 ± 1.3	3.6 ± 1.9
Temp. (°C)	21.4 ± 1.3	16.4 ± 1.7	5.6 ± 2.7	8.8 ± 1.2	12.9 ± 3.6	18.9 ± 1.1
RH (%)	74 ± 8	91 ± 5	86 ± 5	92 ± 3	72 ± 14	86 ± 6

Table 5-13 shows the averaged PM₁ chemical composition for each episode. In general, OA and NO₃ dominate (with 36% and 27% average contribution) for most episodes. NH₄ and SO₄ present about 10% to 20% contribution. BC (< 7%) and Cl (< 1%) are minor species for these episodes. The highest average concentration and daily value are reached on December 2013 (episode 3) with 35 µg m⁻³ and 46 µg m⁻³, respectively.

Table 5-13 Summary of averaged chemical concentrations (in µg m⁻³) in the six episodes

	Cl	NH ₄	NO ₃	Org	SO ₄	BC	PM ₁
NO.1	0.06	3.24	6.12	5.62	4.98	0.85	20.9
NO.2	0.12	6.17	12.73	5.87	5.83	1.83	32.5
*NO.3	0.24	4.09	10.01	16.65	4.13	/	35.1
NO.4	0.11	5.53	13.31	5.42	5.17	1.42	31.0
NO.5	0.07	4.02	11.09	6.68	2.52	1.85	26.2
NO.6	0.05	3.53	7.62	5.17	4.19	0.94	21.5

*No BC measurement in episode 3

The back-trajectories, wind rose and time series of each episode are shown in Figure 5-35a-b for episodes 3 and 4 (the other episodes are shown in Annex 5, Figure A5-8). The back-trajectories reaching the site at 100 m height were calculated every 6 hours using NOAA HYSPLIT4 model (Draxler et al. 2014) with GDAS (one degree resolution) meteorological data. Wind roses took into account the wind direction and speed from ultrasonic measurements with a 15 min resolution. The time series include wind, RH, temperature, SO₂, BC and NR-PM₁ of ACSM measurement. These episodes were chosen as representative of two different wind situations and seasons (winter and spring).

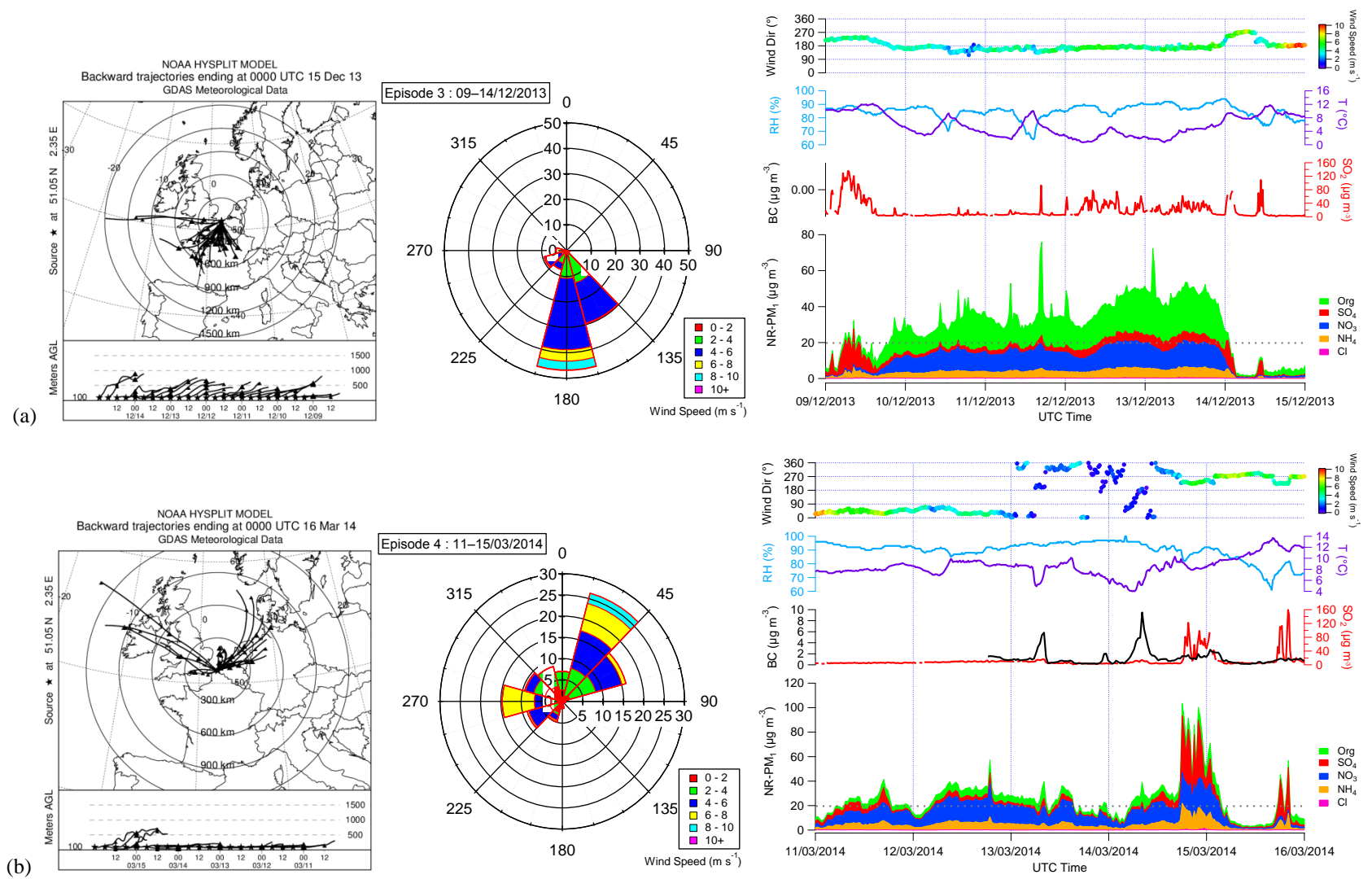


Figure 5-35 (from left to right) Back-trajectories, local wind rose and meteorological conditions and chemical composition during episodes 3 and 4

Episode 3 (09-14 December 2013). This episode presents the highest average concentration ($35 \mu\text{g m}^{-3}$). At the beginning on December 9, the wind comes from the industrial sector and high concentrations of SO_4 are observed ($\sim 20 \mu\text{g m}^{-3}$) concomitant with high emissions of SO_2 ($\sim 150 \mu\text{g m}^{-3}$). The PM_{10} pollution is thus dominated by local industrial emissions. From 7 pm the same day, the wind direction changed from the industrial sector to S-SE. Back-trajectories show air masses from relatively high altitude (500-1000m) and the wind rose indicates the main wind directions are from the industrial/urban sectors. This episode could be a mixture of local emission and transported regional pollution. Organics (49%) and NO_3 (29%) are the main species due to intensive winter anthropogenic sources (house heating, vehicle exhaust emissions...) at low temperature ($\sim 5^\circ\text{C}$). This is confirmed by the PMF analysis which shows that OOA only accounts for 37%. Among primary sources BBOA contributes for 29% in this episode which confirms residential wood burning is an important PM pollution source in wintertime. A clean air mass coming from the Atlantic Ocean (W direction) arrives at the beginning of December 14 and ends this episode. As for the organic fraction.

Episode 4 (11-15 March 2004). During the first three days of this episode the wind blows from NE with high speed ($6-10 \text{ m s}^{-1}$) and nitrate (40%) dominated PM_{10} composition as has been observed in the recent years for spring exceedance episodes. Organics are only a minor fraction of PM_{10} and dominated by transported OOA (71%). From March 14 6 pm to March 15 4 am, back-trajectories show air masses from South England which bring high levels of ammonium nitrate. As the wind also passes over the industrial sector, sulfate concentrations reach $46 \mu\text{g m}^{-3}$ and the total PM_{10} concentration is more than $100 \mu\text{g m}^{-3}$. The high SO_2 concentration also confirms the local (industrial) origin of SO_4 . During March 15, strong winds ($6-8 \text{ m s}^{-1}$) from the west direction corresponding to NW back-trajectories at 500 m altitude clean the air. This episode is also characterized by three fog events which decrease the PM_{10} concentration on March 12 and 14 at night, probably by enhancing wet deposition.

Additionally, we looked more closely at the PMF factors deconvolved for these days in order to better understand the local/regional scales of these episodes. The unconstrained seasonal PMF solutions were used to interpret OA evolution during pollution episodes which are summarized in Table 5-14 and plotted in Annex 5, Figure A5-9.

**Table 5-14 Contribution (in %) of the PMF factors during pollution episodes
(in brackets, the average contribution for the season)**

	Episode 1	Episode 2	Episode 3	Episode 4	Episode 5	Episode 6
Season	Summer 2013	Autumn	Autumn	Winter	Spring	Summer 2014
HOA	17 (23)	13 (20)	23 (20)	9 (12)	15 (14)	9 (15)
OOA		64 (46)	37 (46)	71 (58)	62 (63)	79 (69)
MO-OOA	49 (48)					
LO-OOA	34 (29)					
COA		17 (16)	11 (16)	17 (18)	11 (11)	11 (16)
BBOA		6 (18)	29 (18)	3 (12)	12 (12)	

In Table 5-14, contributions of each factor during episodes were compared with factors' seasonal average contributions. In summer 2013, LO-OOA (34%) is higher than average values (29%) and the total OOA is more than 80% in the episode. In autumn, OOA still dominate (64%). The winter episode in December is quite different from other episodes. The OOA only counts for 37%, but 3 other premier sources count for 63%. Especially, BBOA counts for 29% in this episode which confirm the domestic wood heating is also an important PM pollution source in winter time. Episode 4 and 5 are both in March, but they show different time profiles. Episode 4 is mainly dominated by transported OOA (71%) and episode 5 shows a strongly daily variation for all sources. Last episode is largely dominated by OOA (79%).

Overall, the variability of air mass origins, meteorological conditions and chemical composition can quite well help to characterize each episode. The tight relationship between meteorological parameters and PM₁ concentration and composition is highlighted in the study of pollution episodes. The regional pollution is dominant for all the episodes but the local industrial and urban emissions may not be negligible.

5.4 Summary

In this last chapter, the PMF analysis has been successfully applied to source apportionment of the organic fraction of PM₁ aerosols. All the PMF source apportionment results are summarized in Table 5-15.

Table 5-15 Summary of factor contributions (in %; no brackets: unconstrained; within brackets: constrained) for the different PMF analyses

Database PMF factor	Global		Seasonal					Sector			
		Ship	Summer 2013	Autumn	Winter	Spring	Summer 2014	Marine	Urban	Indus- urban	Indus
HOA	16 (17)	(15)	23 (24)	20 (21)	12 (20)	14 (16)	15 (16)	24 (14)	16 (16)	16 (19)	30 (28)
OOA	62 (61)	(60)	77 (76)*	46 (54)	58 (57)	63 (66)	69 (69)	76 (75)	58 (63)	57 (59)	70 (56)
MO-OOA			48 (46)								
LO-OOA			29 (30)								
BBOA	8 (8)	(14)		18 (10)	12 (12)	12 (6)			14 (9)	13 (10)	
COA	14 (13)	(10.5)		16 (15)	18 (11)	11 (12)	16 (15)		12 (12)	15 (12)	
Marine F3								(11)			
Indus F3											(16)
ShOA		(0.5)									

* sum of MO-OOA and LO-OOA

HOA accounts for about 15-17% for the global campaign, 12-24% in the seasonal analysis and 14-28% for the sector analysis. Its maximum is reached in the industrial sector which may be more influenced by industrial emissions and/or heavy traffic linked to industrial activities than usual traffic emissions at other sites. OOA varies between 46% and 77% which the highest contribution from the marine sector that brings more aged air masses to the site. BBOA contributes about 6% to 18% depending on season and sectors. COA contributes on average ~13% to the total OA. These results demonstrated that unconstrained PMF could already separate the main three primary (HOA, BBOA, COA) and one secondary organic aerosol components (OOA). With separation into different seasonal databases, two OOA (MO-OOA and LO-OOA) could be found in summer 2013. The constrained PMF improved solutions with better profiles and daily trends of certain factors. It also allowed for the deconvolution of additional factors which may be chemical fingerprints of an industrial source and ship emissions.

Lastly, case studies were carried out for three different events: ship emission, sea breeze, and pollution episodes. Ship emissions contribute significantly to the degradation of

air quality when the site was under the plume influence, even if their occurrences are quite limited. To the best of our knowledge, this is the first time such a database has been investigated since other studies were generally detecting the plume of only one ship. The elevated number of ship passages that could be investigated allowed us to propose a new OA factor linked to ship emissions. A constrained PMF analysis of the global database including a new approach to constrain both the time series and the chemical profiles on selected ship passages showed that ShOA is an important factor for harbor zone over limited periods of time. Sea breeze events led to elevated concentrations of PM_1 , $PM_{2.5}$ and PM_{10} . The chemical composition was also modified (higher nitrate) by the breeze. Six pollution episodes were identified during the long campaign and their thorough analysis highlighted the influence of both local sources and regional polluted air masses in the levels observed at the site.

Conclusion Générale

Les impacts sanitaires et environnementaux des polluants atmosphériques nécessitent à la fois une connaissance des sources et une compréhension des processus physico-chimiques qui gouvernent leur évolution. En région Nord-Pas de Calais, la concentration massique des particules PM_{10} dépasse fréquemment les seuils réglementaires, sans que l'origine de ces dépassements soit clairement établie. Le port industriel de Dunkerque, classé 3^{ème} port français et 7^{ème} port nord-européen, participe à la pollution régionale, ainsi qu'à la pollution locale. Aussi, cette étude s'est focalisée sur l'identification et l'estimation des sources de COV et de particules PM_1 à l'origine des concentrations observées sur ce site urbain sous influence industrielle, en incluant le rôle de l'atmosphère. Deux campagnes de mesures, à savoir une observation de longue durée (juillet 2013 à septembre 2014) et une observation intensive (juillet 2014), ont été menées sur un site du Port-Est de Dunkerque. Une telle observation des particules PM_1 , en temps réel sur plus d'un an, sur un site urbain et industriel est, à notre connaissance, la première campagne de ce type. L'estimation des émissions de bateaux pendant plus d'un an est également originale.

En amont des campagnes de mesures, de premières expériences ont été réalisées en laboratoire, afin de caractériser les performances du PTR-ToFMS employé et de procéder à l'étalonnage des COV. L'instrument présente des performances suffisantes pour mesurer des COV dans la troposphère, avec une résolution temporelle de 10 minutes. La réponse de l'instrument est linéaire avec la concentration des COV dans la gamme étudiée (0-13 ppbv) et des limites de détection d'environ 10-90 pptv sont atteignables. L'étude de l'influence de l'humidité sur la réponse du PTR-ToFMS a montré la possibilité d'employer un facteur de correction X_R variable selon les COV, afin d'obtenir une réponse indépendante de l'humidité de l'air échantillonné. Ce facteur X_R a été déterminé pour un ensemble de 18 COV. Une méthode d'étalonnage relative a été testée pour la mesure des acides carboxyliques (acides formique, acétique et butyrique), afin de simplifier le déploiement de l'instrument sur le terrain. Cette étude a donc permis de définir le protocole de mesure *in situ* préalablement à la campagne de mesures intensive de juillet 2014.

Dans un premier temps, la campagne longue (soit 422 jours au total) a été abordée par une analyse descriptive des séries temporelles des aérosols PM_1 , des paramètres météorologiques et des gaz traces. La proximité des instruments de mesure a contribué à la qualité des données expérimentales. La concentration massique de NR- PM_1 varie entre moins de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ jusqu'à $\sim 50 \mu\text{g m}^{-3}$, avec une valeur moyenne de $\sim 9 \mu\text{g.m}^{-3}$ et un écart-type de 9

$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui est comparable aux sites urbains et industriels dans les pays développés. La fraction organique représente environ 30%, le nitrate et le sulfate environ 26% chacun, l'ammonium 14% et le chlorure moins de 1%. BC contribue environ 7% du PM_{10} total. La composition chimique et la concentration massique des particules PM_{10} varie selon les saisons et les secteurs d'exposition géographique.

Le bilan massique entre les ions NH_4^+ mesurés et prédits suggère que la majorité des particules est neutralisée dans les secteurs urbain et marin. Par contre, dans le secteur industriel, les particules sont plutôt acides et contiennent généralement une concentration en sulfate élevée. L'influence de plusieurs paramètres météorologiques et micro-météorologiques sur les espèces chimiques a été étudiée. La turbulence verticale caractérisée par l'écart-type de la vitesse verticale σ_w permet de différencier les sources d'émission en surface des sources plus élevées, comme les panaches industriels par exemple. La vitesse du vent joue un rôle important sur la dilution des polluants et la température peut conduire à un changement de phase des espèces semi-volatiles. Le SO_2 en phase gazeuse et le SO_4 particulaire ont pour principale origine le secteur industriel, le processus de conversion du SO_2 en SO_4 est optimal à forte humidité relative ($> 70\%$) et à faible vitesse de vent ($0-2 \text{ m s}^{-1}$).

La campagne longue a également été traitée avec succès par une analyse multifactorielle de type PMF appliquée à la fraction organique des aérosols PM_{10} . L'analyse PMF a été menée sur 5 saisons, 4 secteurs de vent, dans des conditions non contraintes et contraintes. Le PMF sans contrainte a permis de séparer trois facteurs primaires (HOA, BBOA, COA) et un facteur d'aérosols organiques secondaires (OOA). En différenciant les saisons, deux facteurs OOA présentant des états d'oxydation plus ou moins avancés (MO-OOA et LO-OOA) ont été trouvés pour l'été 2013. Le PMF sous contrainte a permis d'améliorer les solutions avec des spectres de masses plus caractéristiques des sources attendues et d'obtenir de meilleurs profils journaliers pour certains facteurs. Notamment lors de l'analyse par secteur, deux nouveaux facteurs ont émergé : l'un issu du secteur industriel présente un profil chimique intermédiaire entre aérosols hydrocarbonés (avec des fragments atypiques distincts de ceux habituellement observés pour les facteurs primaires) et oxygénés ; l'autre observé pour le secteur marin corrèle relativement bien avec les profils présents dans la littérature pour la combustion de fuel lourd, et avec un profil moyen mesuré lors de notre étude lors des passages de navire dans l'écluse proche du site de mesure.

Enfin, des études de cas ont été réalisées pour trois situations générales différentes : la brise de mer, des épisodes de pollution à échelle régionale et les émissions du trafic portuaire. La brise peut générer de plus fortes concentrations en PM_1 , $PM_{2,5}$ et PM_{10} . La composition chimique des particules est également modifiée (plus de nitrate) par la brise. Six épisodes de pollution ($PM_1 > 19,4 \mu\text{g m}^{-3}$ et durée supérieure à 3 jours successifs) ont été identifiés au cours de la campagne longue. La composition chimique, les conditions météorologiques et les rétro-trajectoires indiquent des sources d'origines locale et/ou régionale. Les émissions des bateaux contribuent de façon importante à certaines espèces particulaires (organiques, BC et UVPM) ainsi que le SO_2 . Le SO_4 particulaire est moins important en raison de la courte distance entre le bateau et le site récepteur, dont il résulte un temps de conversion limité. L'analyse PMF pour les émissions des bateaux a été effectuée avec un spectre de masse sous contrainte et un temps de passage également contraint, ce qui est une approche originale dans ce type d'analyse. Un facteur PMF lié aux bateaux a été obtenu (ShOA, *Ship-like OA*). Une analyse PMF basée sur les 124 passages de bateaux répertoriés dans ce travail a permis de quantifier les contributions de 3 facteurs (ShOA, HOA et OOA), montrant que les émissions de bateaux peuvent contribuer à plus de 50% de l'aérosol organique sur la zone d'étude lors de courtes périodes.

En perspective, l'exploitation de la période d'observations intensive (juillet 2014) est en cours avec l'analyse des COV (PTR-ToFMS, GC-FID, cartouches) et des particules (HR-ToF-AMS). En particulier, la distribution granulométrique des aérosols sera également obtenue à partir des mesures AMS et la haute résolution en masse devrait permettre également d'identifier les fragments responsables des signaux organiques et d'en déduire l'état d'oxydation de la matière carbonée. Ces résultats fourniront une description détaillée de la matière organique en phases gazeuse et particulaire. En effet, ces bases de données permettront de réaliser plusieurs analyses PMF complémentaires sur : i) les données AMS à haute résolution massique et temporelle; ii) les données de COV mesurés par PTR-ToFMS ; iii) une base de données combinant les mesures particulaires et gazeuses. Ces résultats PMF aideront à établir les liens entre les émissions gazeuses et la formation d'aérosols organiques secondaires. L'analyse fine des paramètres micro-météorologiques est également en cours, dans le cadre de la thèse de Cyril Gengembre, afin d'étudier la variabilité météorologique et le rôle des phénomènes météorologiques (brises, brouillards) sur le transport et la dispersion des polluants. Son travail bénéficie également des observations continues du vent par lidar Doppler, pendant la campagne longue.

Annexes

Annexe 0 : Valorisation scientifique

Communications internationales

- S. Zhang, V. Riffault, S. Dusanter, M. Fourmentin and H. Delbarre, Assessment of industrial contribution and ship emission of sulfur compounds at an industrial and coastal site in Northern France, **Poster**, 2016 European Aerosol Conference, Tours (France), 4-9 septembre, 2016
- V Riffault, S Zhang, S Dusanter, M Fourmentin, H Delbarre, Assessment of industrial contribution to air quality at an urban and industrial coastal site in Northern France, **Poster**, The 2nd Expert Forum on Atmospheric Chemistry, Berlin (Allemagne), 25-26 novembre 2015
- S Zhang, V Riffault, S Dusanter, P Augustin, M Fourmentin, H Delbarre, One year online chemical speciation of submicron particulate matter (PM1) sampled at a French industrial and coastal site, **Poster**, European Geosciences Union General Assembly 2015, Vienna, (Autriche) , 12-17avril 2015
- S Zhang, V Riffault, S Dusanter, P Augustin, M Fourmentin, H Delbarre, One year of real-time chemical speciation measurements of submicron particulate matter (PM1) at a receptor site impacted by industrial emissions in Dunkirk, France, **Poster**, 4th Sino-French Joint Workshop on Atmospheric Environment, Lyon, France, 10-12 décembre 2014
- S.Dusanter, S.Sauvage, N.Locoge, V.Michoud, N.Touati, S.Zhang, V.Riffault, Ground measurements of low-weight carboxylic acids during the ChArMEx field campaign using PTR-ToFMS, **Poster**, European Geosciences Union General Assembly 2014, Vienna, (Autriche) , 27 avril-02 mai 2014
- S. Zhang, A. Setyan, V. Riffault, A laboratory intercomparison of CPC and SMPS measurements of submicron aerosols, **Poster**, European Aerosol Conference, Prague (Rép. Tchèque), 1-6 septembre 2013
- N. Touati, S. Zhang, V. Riffault, S. Sauvage, A. Borbon, S. Dusanter, N. Locoge, Measuring atmospheric concentrations of formic, acetic, and butyric acids by PTR-ToFMS, **Poster**, 6th International PTR-MS Conference 2013, Obergurgl (Autriche), 3-8 février 2013

Communications nationales

- S. Zhang, V. Riffault, S. Dusanter, M. Fourmentin et H. Delbarre, Assessment of industrial contribution to air quality at an urban and industrial coastal site in Northern

France, **Poster**, 3ème journée scientifique du Labex CaPPA 2016, Lille (France), 25 février 2016

- S. Zhang, V. Riffault, S. Dusanter, P. Augustin, M. Fourmentin et H. Delbarre, Un an de mesures de la composition chimique des particules submicroniques en proximité de la zone industrialo-portuaire de Dunkerque, **Poster**, 30ème Congrès Français sur les Aérosols, Paris, France, 27-28 janvier 2015
- S.ZHANG, Mesures en temps réel de la fraction submicronique des aérosols sur la région dunkerquoise, **Communication orale**, Journée Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air, Villeneuve d'Ascq, 10-11 février 2014

Autres communications

- S. Zhang, V. Riffault, S. Dusanter, H. Delbarre, Analyse dynamique, en champ proche et à résolution temporelle fine, du carbone organique atmosphérique en situation urbaine sous influence industrielle, **Poster**, Journée des Doctorants EMD-PC2A, 3 juillet 2013, Douai
- S. Zhang, Campagne 2013-2014 de mesures sur le site de Port-Est (Dunkerque), **Communication orale**, Réunion Atmo Nord-Pas de Calais, 11 février 2013, Lille
- S. Zhang, Présentation du sujet et des objectifs de la thèse, **Communication orale**, Journée des Doctorants Mines Douai, 5 février 2013, Douai
- Participation to the workshop "PTR-MS: experience feedback " annexed to the French Group Annual Symposium Kinetics and Photochemistry, June 10, 2013, Orléans

Annexe 1

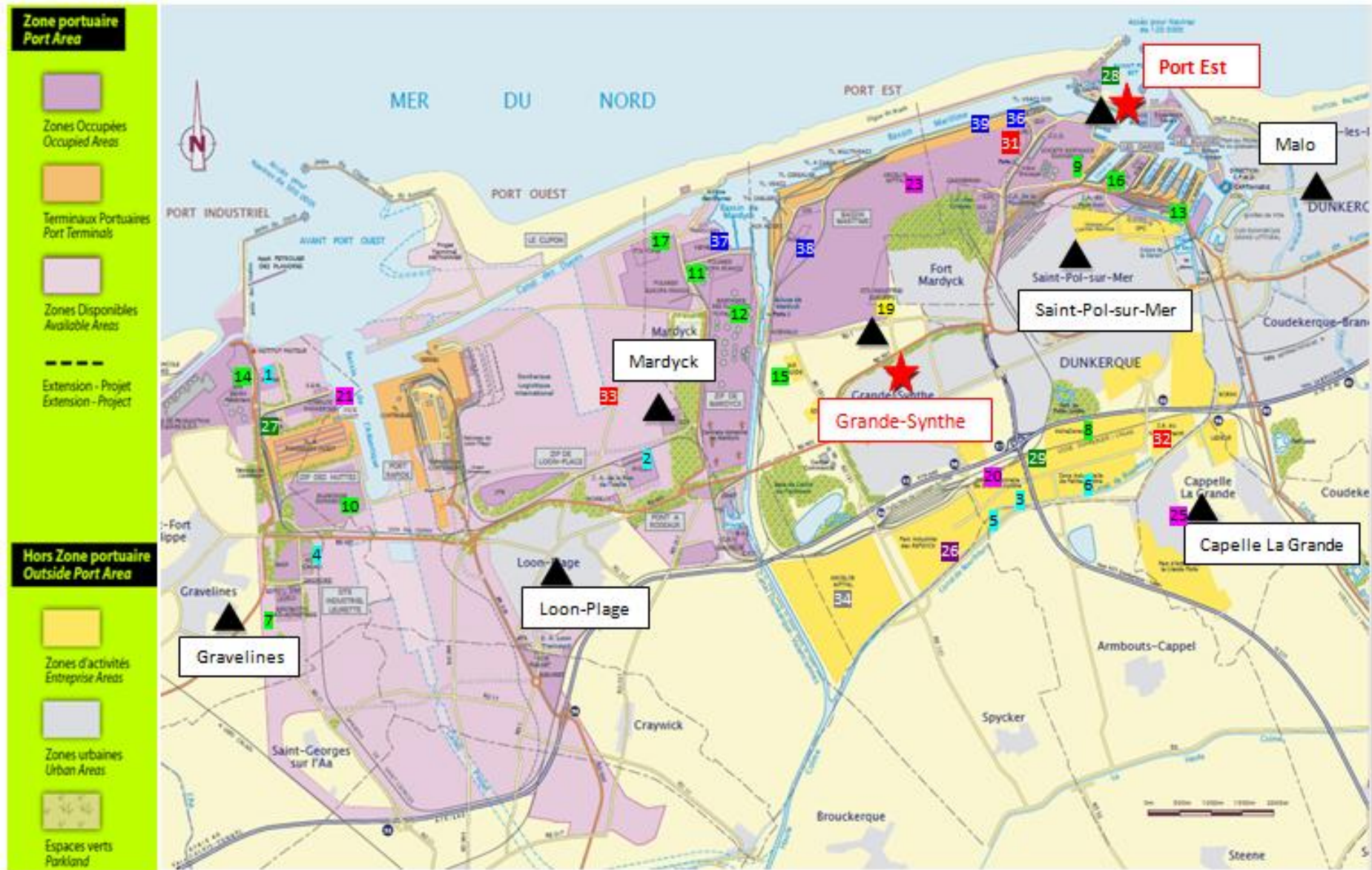


Figure A1-1 Carte de la zone urbano-industrielle de Dunkerque (triangle : station Atmo-NPDC; étoile : site récepteur; carré : site industriel)

Tableau A1-1 Etablissements principales implantés et leurs émissions atmosphérique dans la zone dunkerquoise classés par secteurs d'activité (adapté rapport IRE DRIRE, 2009-2011)

Numéro	Nom de l'établissement	Activité principale	Commune	COV (t/an)	Poussières totales (t/an)
Industrie Agro-alimentaire					
1	Rexam Beverage Can	Production de boites boisson en acier	Gravelines	95,24	
2	Ryssen Alcools S.A.S.	Rectification et déshydratation d'alcools agricoles	Loon-Plage	43,40	
3	Daudruy Van Cauwenberghe et Fils	Raffinage d'huiles	Dunkerque		
4	Delfi Nord Cacao	désodorisation de beurre de cacao	Gravelines		
5	Charcuterie Des Flandres	Charcuterie Industrielle	Dunkerque		
6	Jean Stalaven Site De Dunkerque	Production de plats cuisinés	Dunkerque		
Chimie, Parachimie, pétrole					
7	Ajinomoto Sweeteners Europe	chimie, parachimie, pétrole	Gravelines	4,00	0,17
8	Astra Zeneca Dunkerque production	Industrie Pharmaceutique	Dunkerque	6,06	
9	SRD (Société de la Raffinerie de Dunkerque)	Raffinage de pétroles, carburants et lubrifiants	Dunkerque		227,30
10	Aluminium Dunkerque	Production d'Aluminium	Loon-Plage		244,85
11	Polimeri Europa France Sas(Route Des Dunes)	Chimie, phytosanitaire, pharmacie	Loon-Plage	814,42	
12	Total France-Raffinerie des Flandres	Raffinage de pétroles, carburants et lubrifiants	Loon-Plage	53,61	55,80
13	Dépôt pétrolier de Dunkerque Unican	Dépôts de pétrole, produits dérivés ou gaz naturel	Dunkerque	1,97	
14	Appontements Pétroliers des Flandres	Dépôt de pétrole, produits dérivés ou gaz naturel	Gravelines	9,56	
15	Sogif (Société Des Gaz Industriels De France) - Site De Dunkerque	Production de gaz de l'air	Grande-Synthe		
16	Rubis Terminal - Dépôt Du Mole 5	Entreposage non frigorifique	Dunkerque		
17	Polychim Industrie	Fabrication de matières plastiques de base	Loon-Plage	47,23	0,60
Mécanique					
*18	Valdunes	Fabrication de matériel ferroviaire roulant	Dunkerque		
19	Europipe	Fabrication de tubes en acier	Grande-Synthe		
Métallurgie, Sidérurgie, Fonderie					
20	GTS Industries	Laminage tôles fortes	Grande-Synthe	1,36	14,69
21	Comilog Dunkerque	Fabrication de silicomanganèse	Gravelines	0,77	6,40

*22	Vale Manganèse France	Production d'alliages de manganèse	Grande-Synthe	14,55	55,43
23	Arcelormittal site de Dunkerque	Sidérurgie: fabrication de bobines d'acier	Grande-Synthe	482,00	2658,00
*24	Ascometal	Production d'acier brut, aciéries	Leffrinckoucke		49,06
25	Vanywaede	Fonderie des métaux ferreux	Cappelle la Grande		0,01
Plasturgie					
26	Isocab France	Transformation des matières plastiques	Dunkerque	11,06	
Traitement des déchets					
27	Befesa Valera	revalorisation de DIS	Gravelines	2,60	14,73
28	Hydropale	Valorisation / Traitement déchets Industriels	Dunkerque		
29	VALNOR CVE Dunkerque	Incinération avec valorisation énergétique	Petite-Synthe		0,32
*30	TERIS LOON PLAGE	Incinération	Loon-Plage		
Energie					
31	DK6 (GDF SUEZ Thermique France Central)	Production d'électricité	Dunkerque	37,43	41,96
32	Energie Grand Littoral	Chaufferies urbaines	Dunkerque		1,60
33	GASSCO AS	Energie	Loon-Plage		
Traitement de surface					
34	Arcelormittal Atlantique Et Lorraine Mardyck	laminage à froid	Grande-Synthe	1,17	8,63
*35	Eupec France (Site De Sollac)	Revêtement anticorrosion	Grande-Synthe	10,55	1,25
Verre et matériaux					
36	Les moulins du littoral	broyage valorisation de laitiers	Dunkerque		2,96
37	Kerneos- Usine de Dunkerque	Fabrication d'aluminates de calcium	Loon-Plage	2,39	5,92
38	SDME	Fabrication et vente matériaux d'enrobés	Dunkerque	2,00	0,43
39	HOLCIM FRANCE	Broyage laitier	Dunkerque		3,79
Total				1159,37	3393,9

(* 18, 22, 24,30, 35 : ne sont pas représentés sur la carte)

Annexe 2

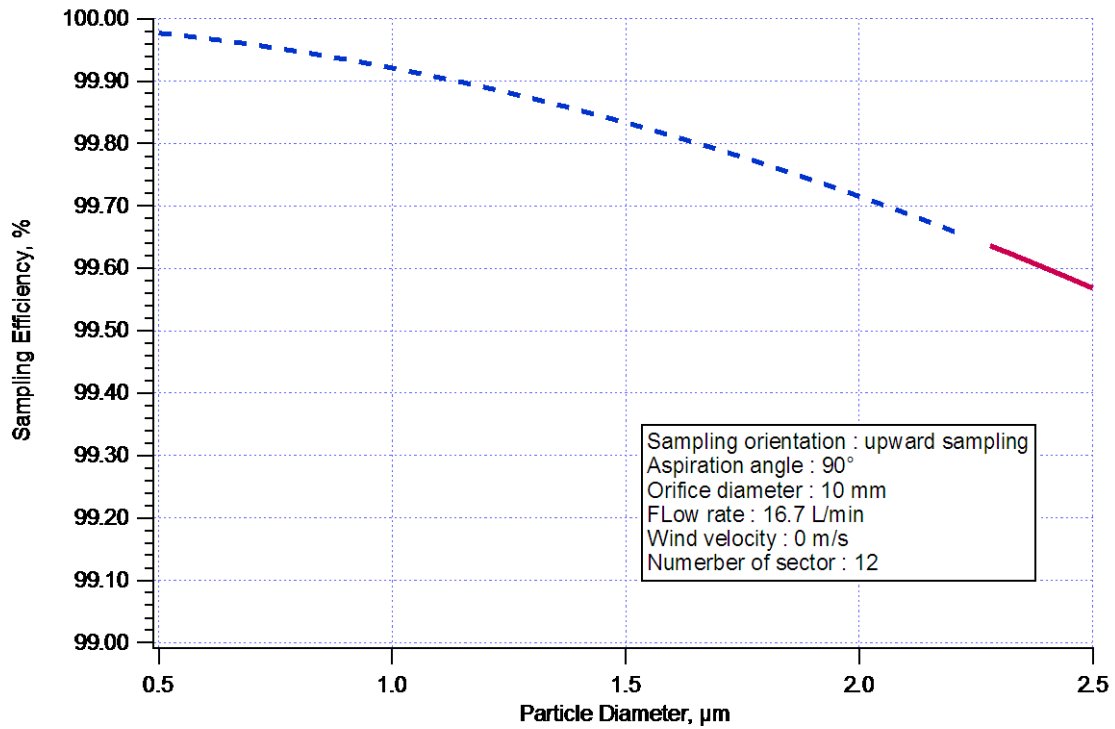


Figure A2-1 Efficacité d'échantillonnage calculée avec le PLC (*Particle Loss Calculator*) pour la ligne de prélèvement AMS (cyclone URG-2000-30EH) (von der Weiden et al. 2009)

Tableau A2-1 Paramètres utilisés pour calculer l'efficacité d'échantillonnage de l'AMS

N° of section	Flow rate (L min ⁻¹)	Tube length (m)	Tube Diameter A (mm)	Tube Diameter B (mm)	Angle of Inclination (°)	Angle of Curvature (°)
1	16.7	0.05	18	18	90	0
2	16.7	0.05	18	18	90	90
3	16.7	0.05	18	18	0	90
4	16.7	0.05	18	18	90	0
5	16.7	0.3	18	18	90	0
6	16.7	0.16	18	15.824	90	0
7	16.7	0.12	15.824	15.824	90	0
8	16.7	0.03	15.824	12.7	90	0
9	16.7	1	12.57	12.57	90	0
10	16.7	1	4.57	4.57	90	0
11	0.6	0.3	4.57	4.57	90	0
12	0.09	0.3	4.57	4.57	0	0

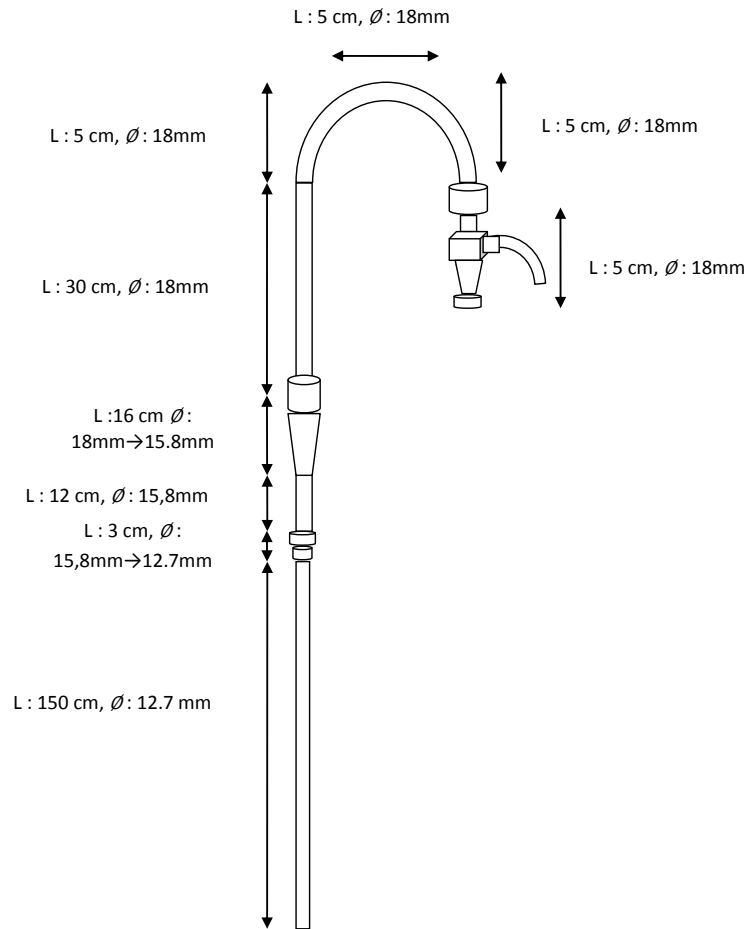
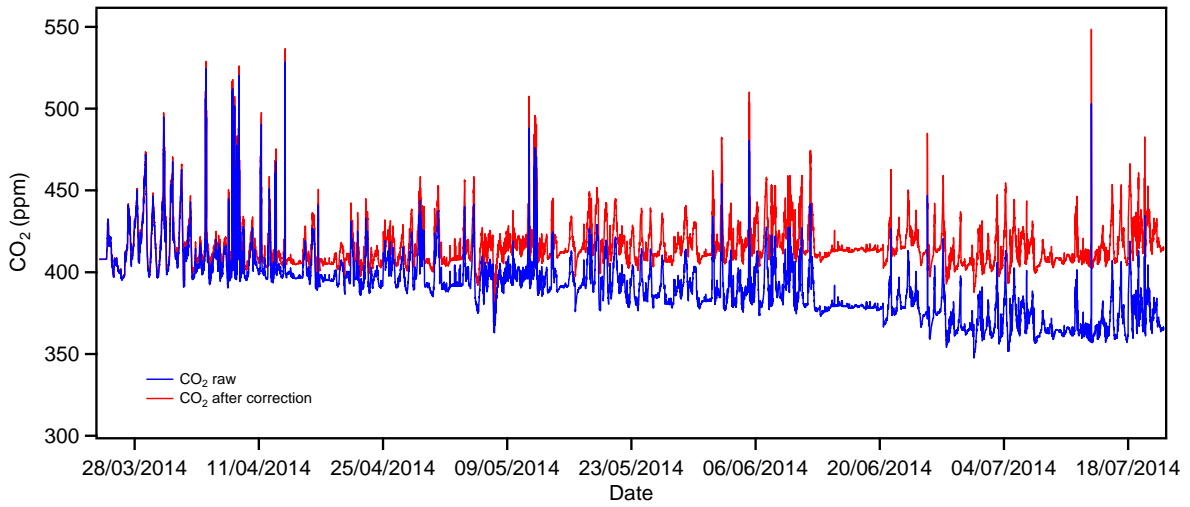


Figure A2-2 Schéma de la ligne de prélèvement de l'ACSM (URG-2000-30EQ)

Tableau A2-2 Paramètres utilisés pour calculer l'efficacité d'échantillonnage de l'ACSM

N° of section	Flow rate (L min ⁻¹)	Tube length (m)	Tube Diameter A (mm)	Tube Diameter B (mm)	Angle of Inclination (°)	Angle of Curvature (°)
1	3	0.05	18	18	90	0
2	3	0.05	18	18	90	90
3	3	0.05	18	18	0	90
4	3	0.05	18	18	90	0
5	3	0.3	18	18	90	0
6	3	0.16	18	15.8	90	0
7	3	0.12	15.8	15.8	90	0
8	3	0.03	15.8	12.7	90	0
9	3	1.5	12.7	12.7	90	0

Annexe 4



FigureA4-1 Baseline correction of the CO₂ monitor

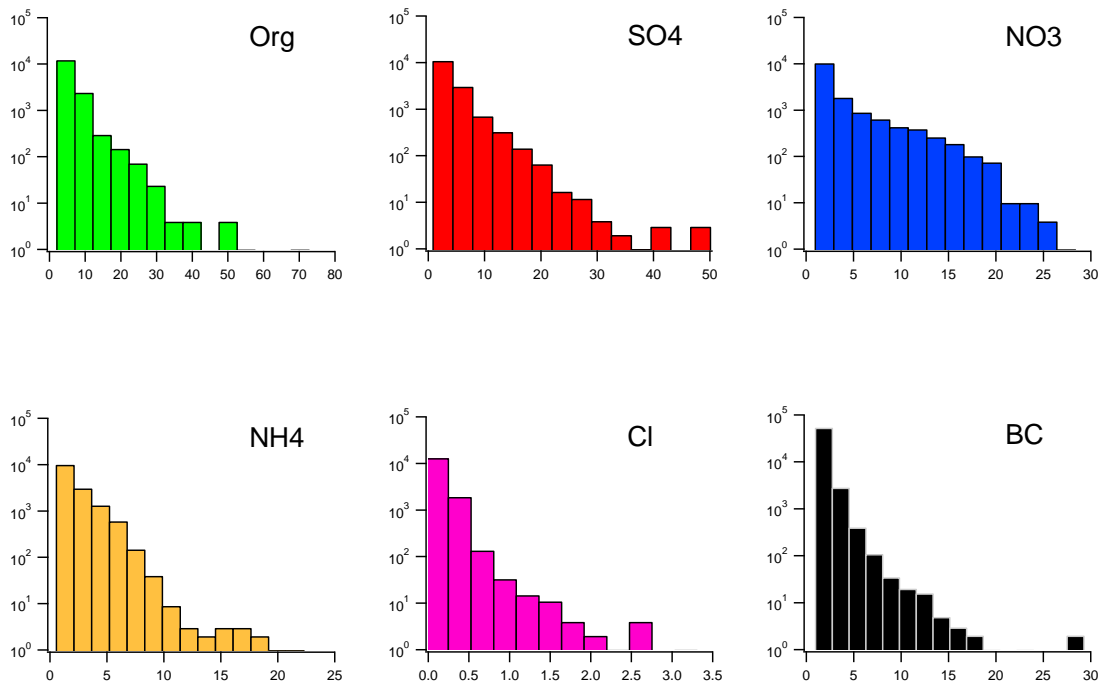
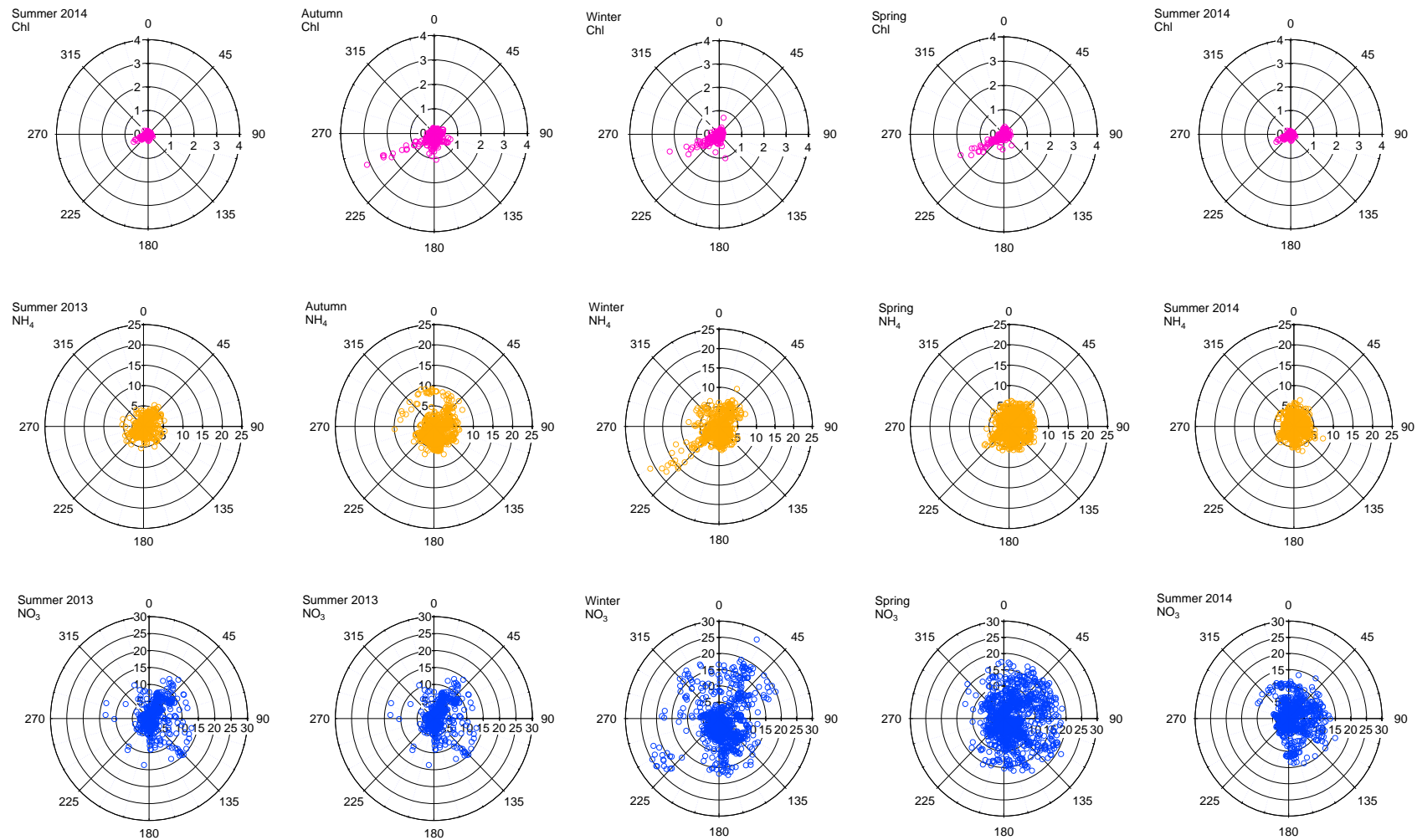


Figure A4-2 Distribution of species concentrations (x-axis:µg m⁻³; y-axis: number of points)



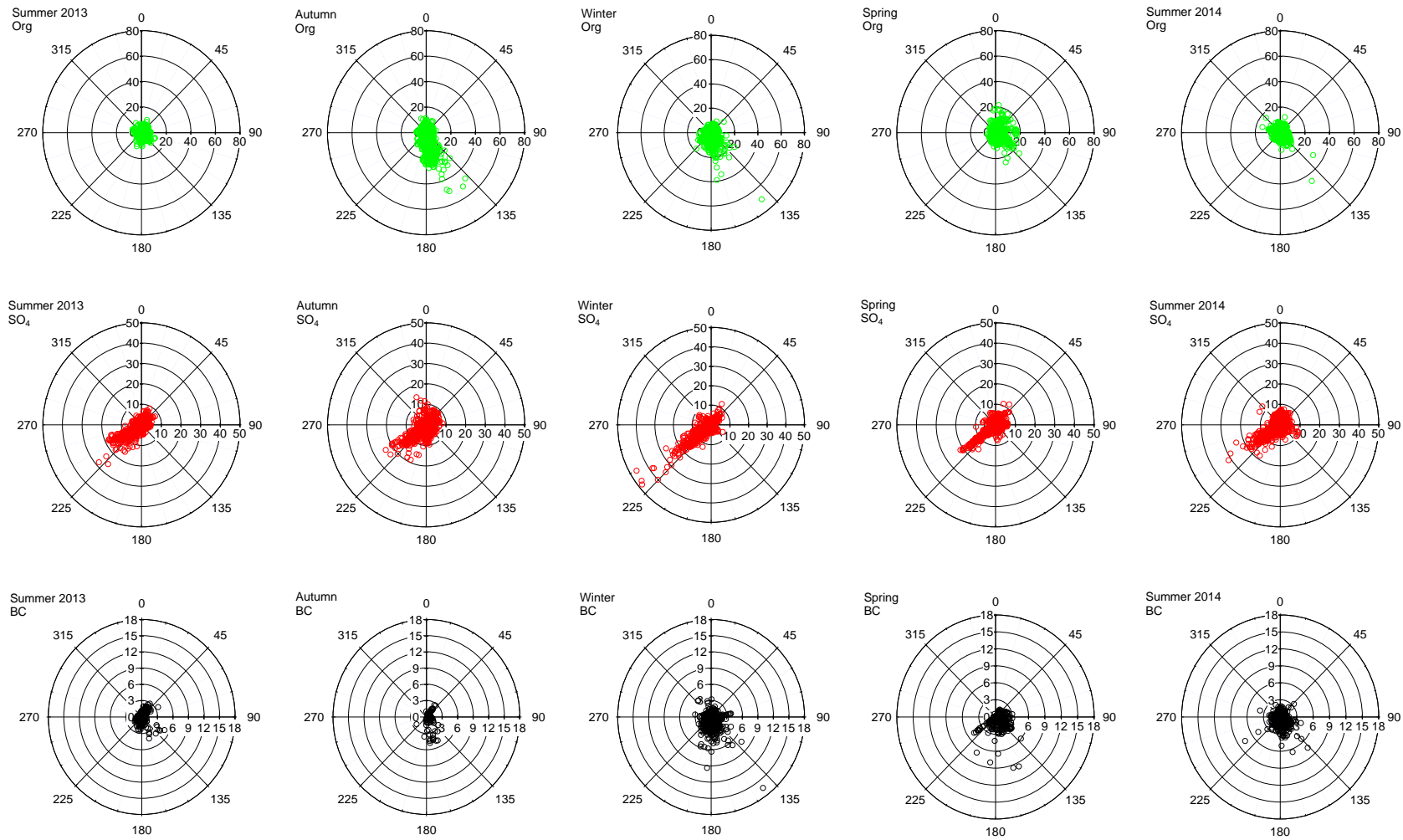


Figure A4-3 Seasonal rose plots for PM₁ chemical species

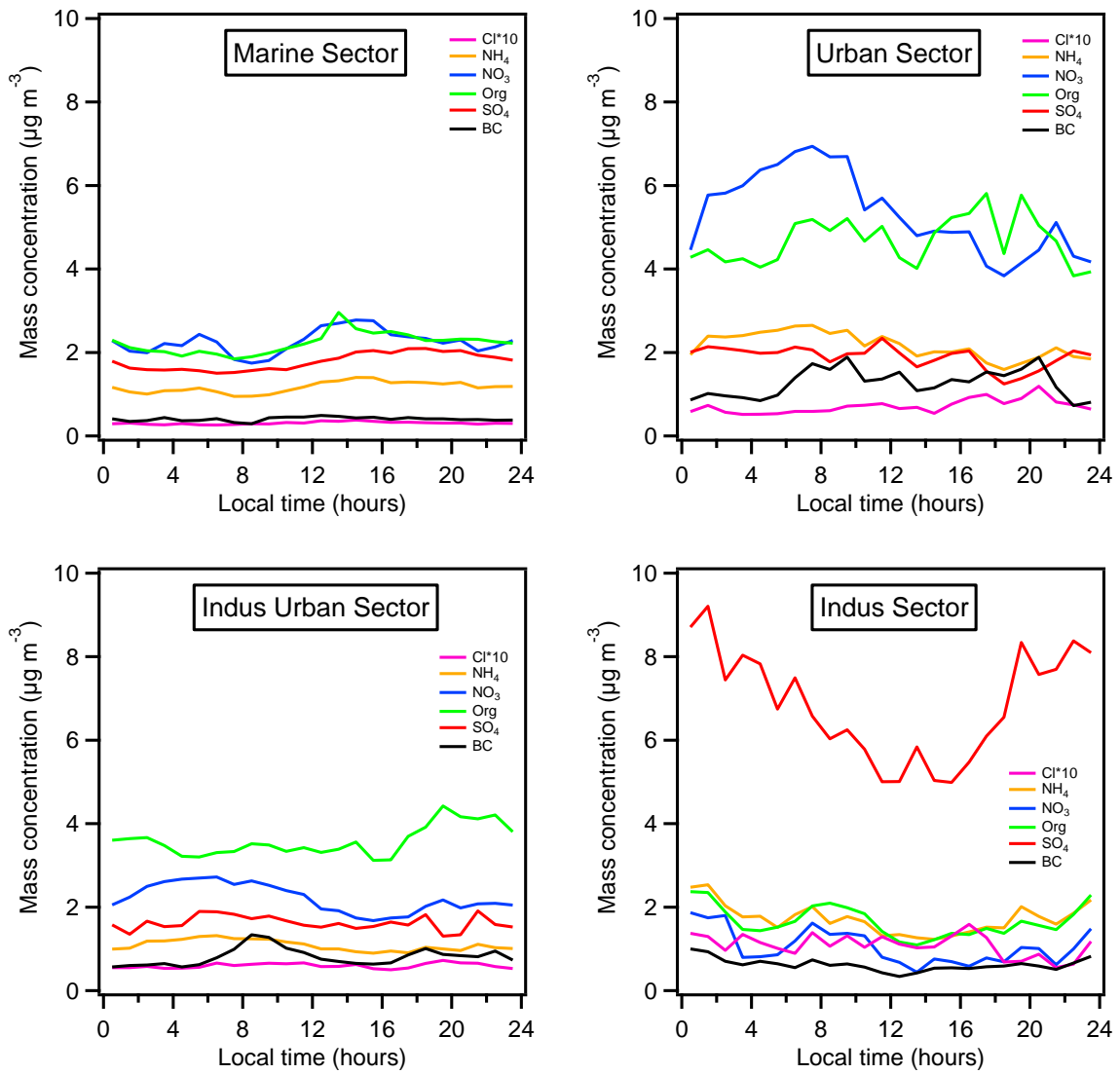


Figure A4-4 Daily variations of PM_{10} species in the four wind sectors

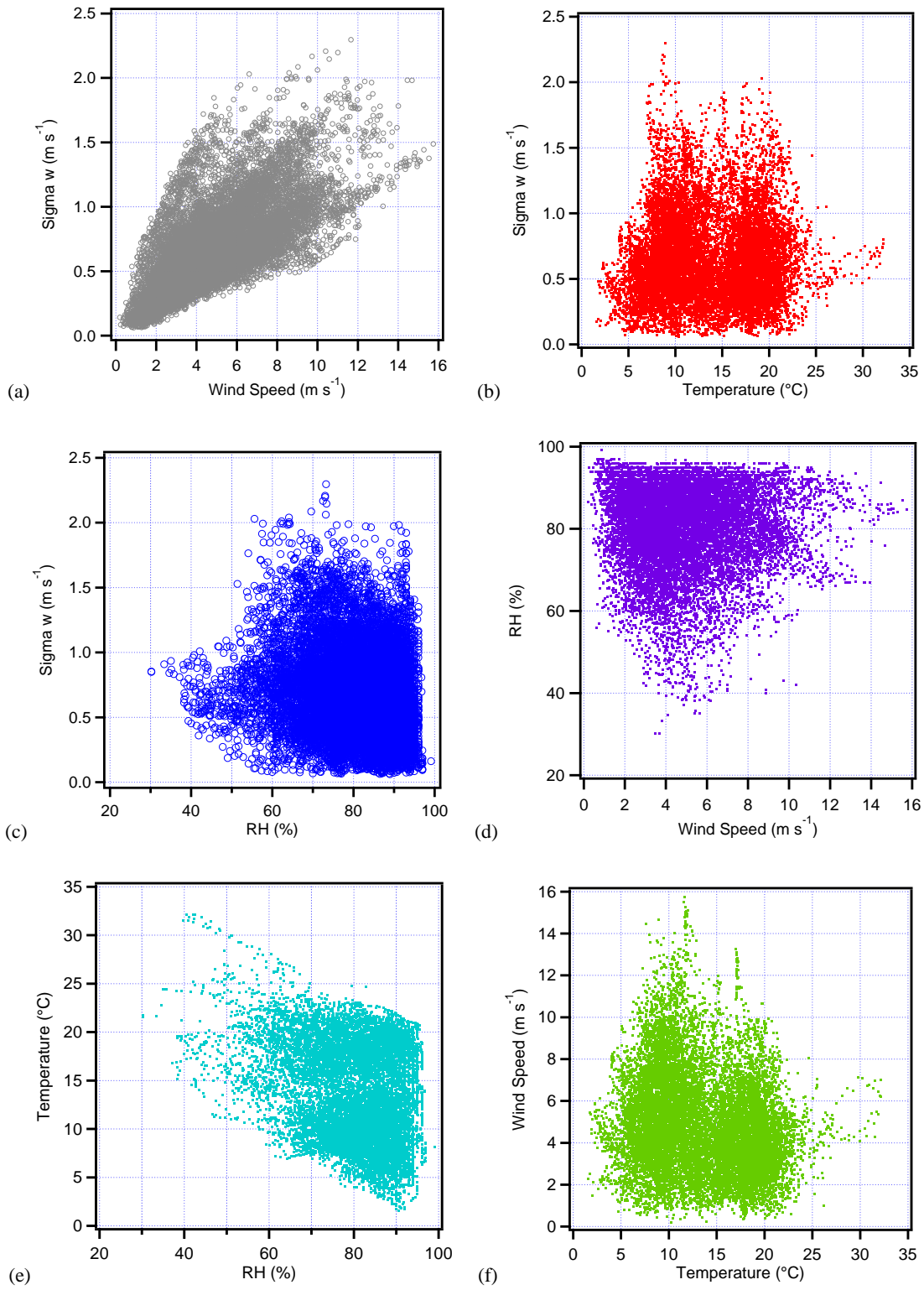


Figure A4-5 Relationships between different meteorological parameters

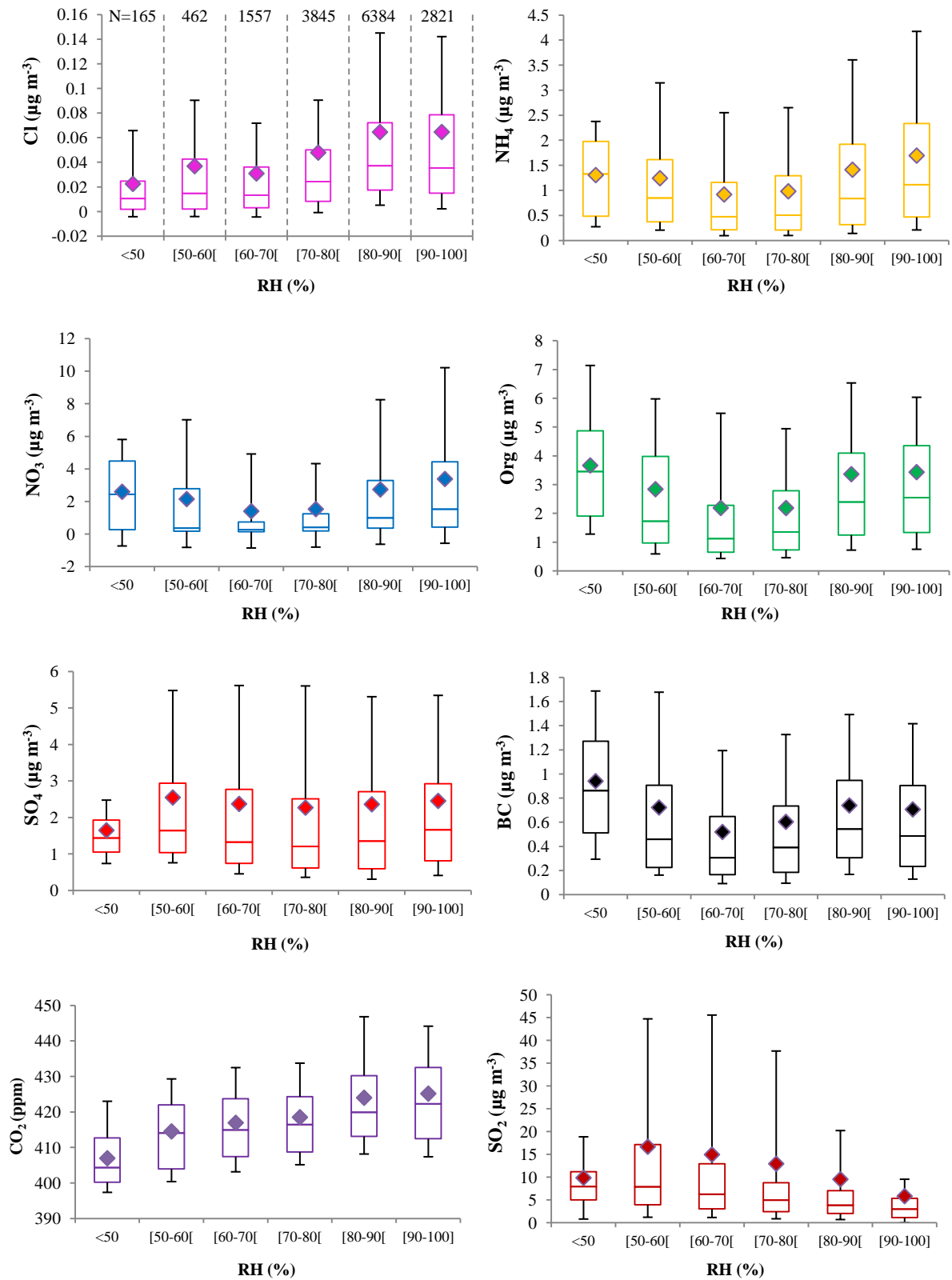


Figure A4-6 Relationship between chemical measurements and relative humidity. Data bins correspond to the mean (diamond), median (horizontal line), 25th and 75th percentiles (lower and upper box), and 10th and 90th percentiles (lower and upper whiskers).

The impact of RH on aerosol PM₁ composition and processing has been examined by Sun et al. which different influences depending on aerosol species (Sun et al. 2013). In this study, RH% varies from 34% to near 100%. Chloride and CO₂ show linear increases with RH which could be linked with plume humidity. When industry plumes arrive at the site, higher RH was detected and higher concentrations were found. SO₂ decreases with RH which is caused by aqueous-phase oxidation but SO₄ is almost stable with RH. More study is needed for this conversion process and is discussed in section 1.2.4 and 4.6. The others species show two distinct variations, for RH less than 70% and from 70 to 100%. For RH < 70%, the decrease of concentration is mainly due to wind clean up effect ($\sim 4.8 \text{ m s}^{-1}$). When RH > 70%, the aqueous-phase processing plays a significant role for aerosol formation and the wind effect is not significant.

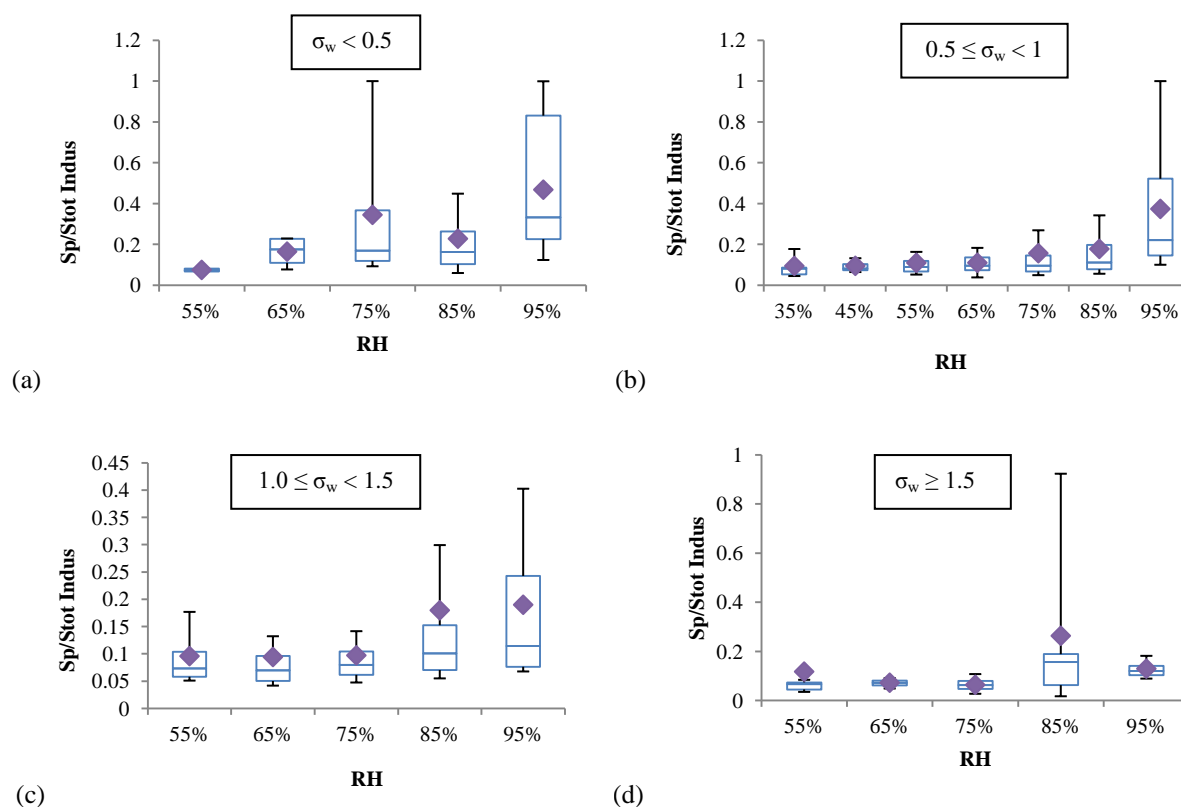


Figure A4-7 Dependence of S_p/S_{tot} in the industrial sector on relative humidity for different bins of σ_w (m s^{-1}): (a) $\sigma_w < 0.5$; (b) $0.5 \leq \sigma_w < 1$; (c) $1.0 \leq \sigma_w < 1.5$; (d) $\sigma_w \geq 1.5$. Data bins correspond to the mean (diamond), median (horizontal line), 25th and 75th percentiles (lower and upper box), and 10th and 90th percentiles (lower and upper whiskers).

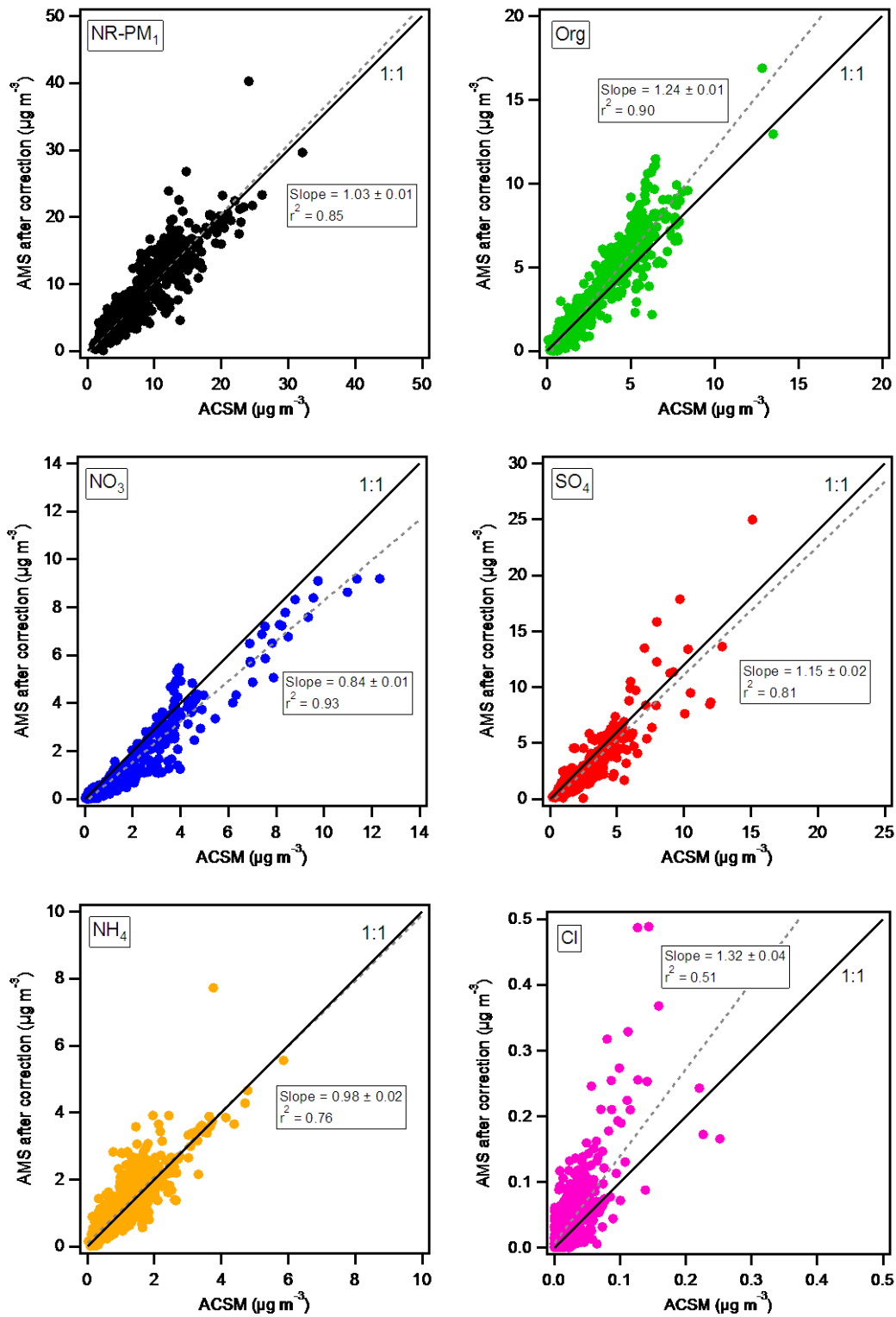


Figure A4-8 Comparison between the NR-PM₁ and individual particulate species (Org, NO₃, SO₄, NH₄, Cl) measured by the AMS after applying the correction factors, and ACSM data. The dashed lines correspond to the linear least-square fits and the solid one to the 1:1 line.

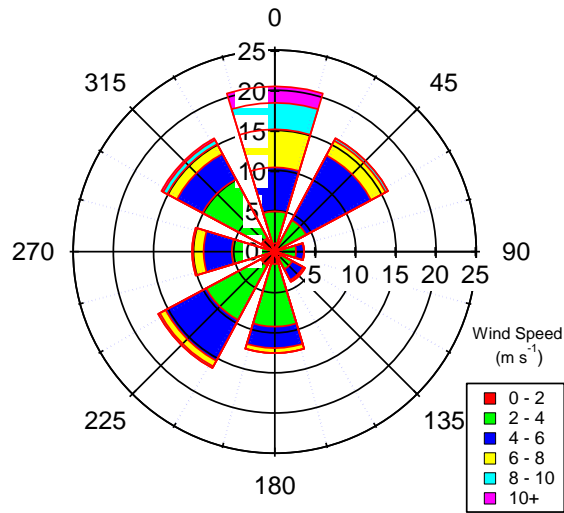


Figure A4-9 Wind rose during the SOP, colored by wind speed

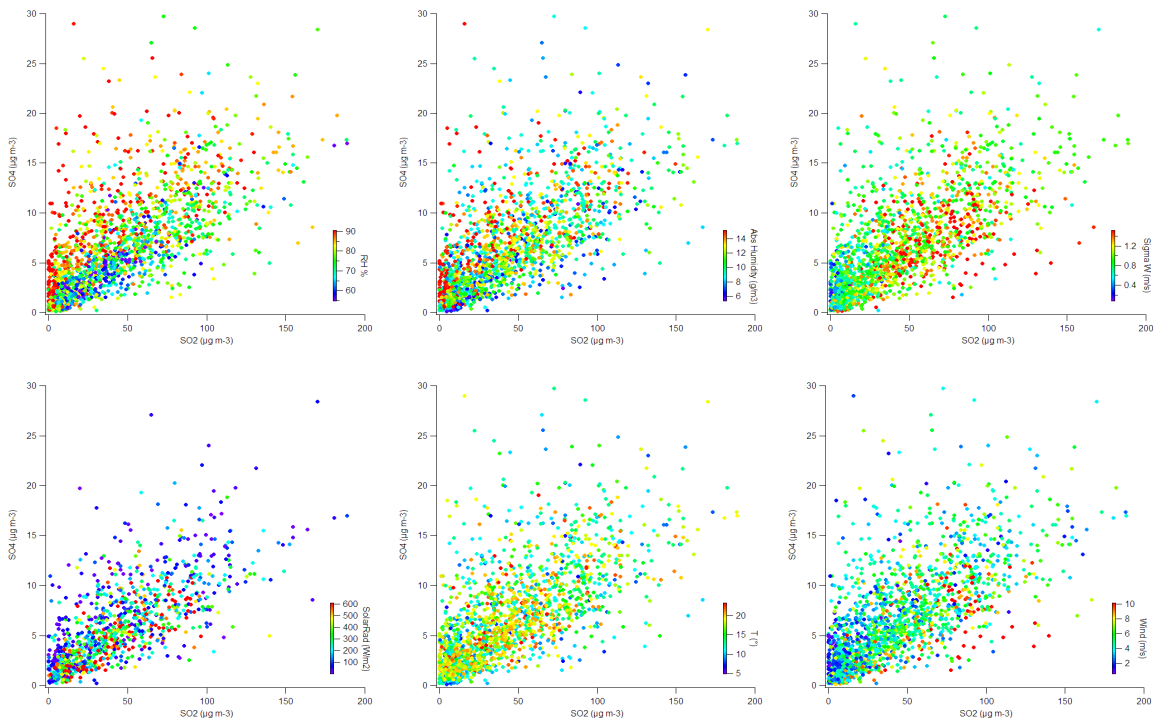
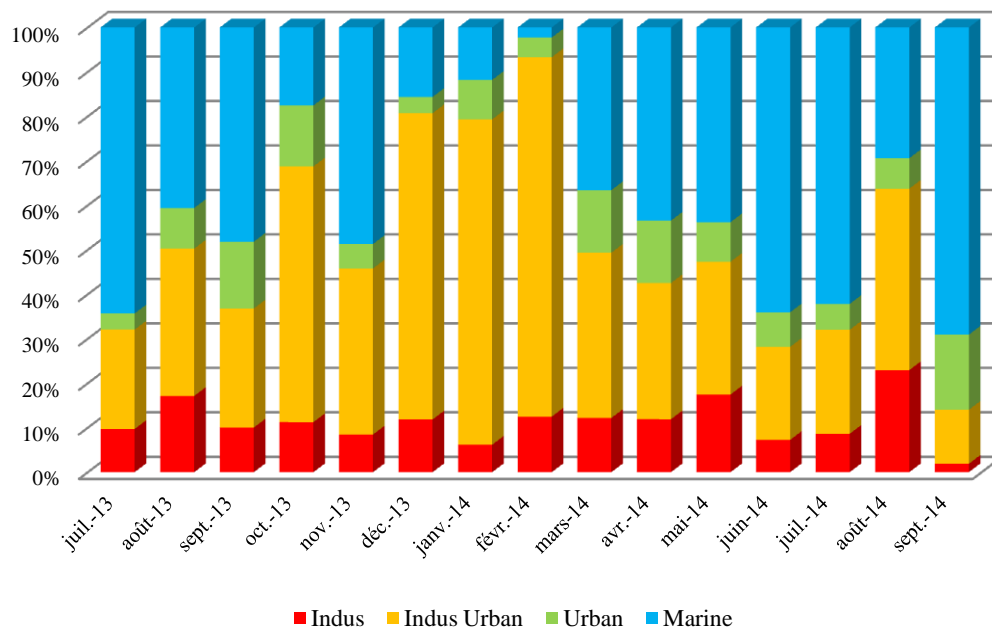
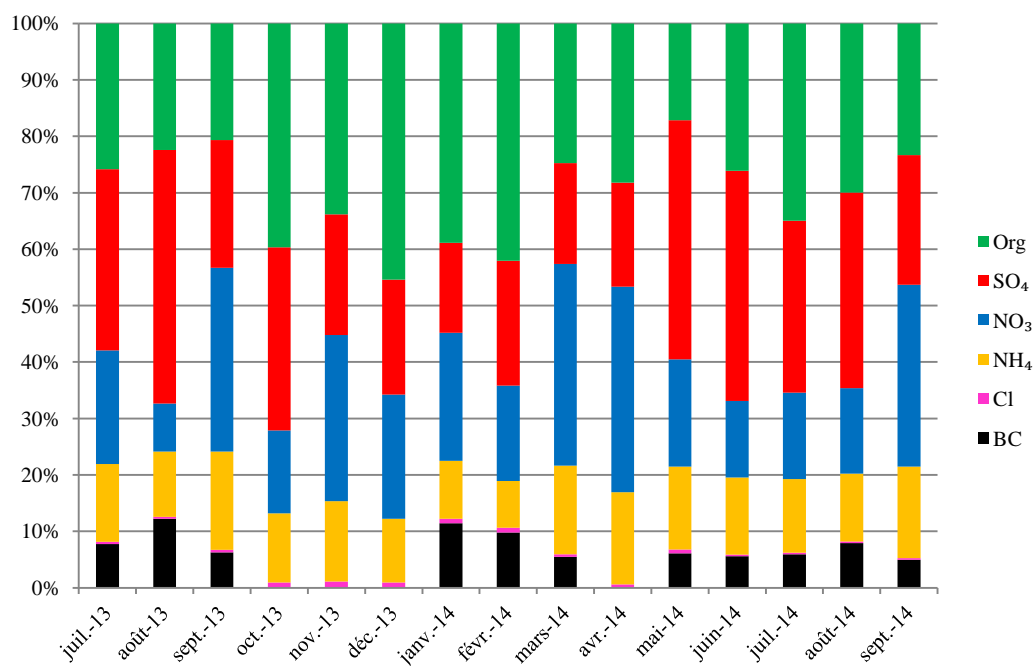


Figure A4-10 Relationship between particulate sulfate and gas-phase SO₂ in the industrial sector, colored by RH, absolute humidity, σ_w , solar radiation, temperature and wind speed.



(a)



(b)

Figure A4-11 Monthly variations of (a) wind sectors (b) chemical composition of NR-PM₁ during the LOP

Annexe 5

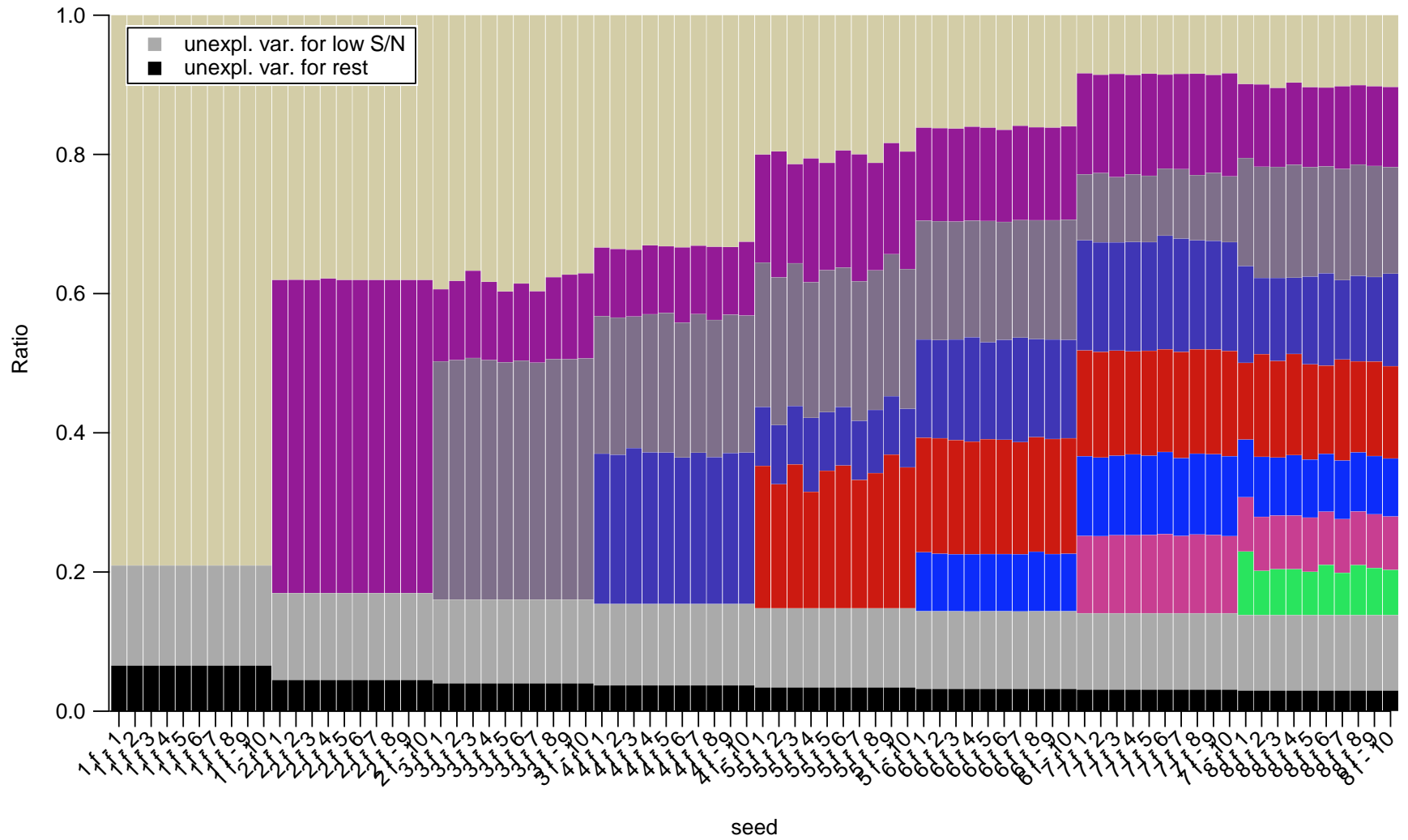


Figure A5-1 Relative contributions of the PMF factors for 1-to-8 factor unconstrained solutions with 10 seed runs each for the global campaign

Table A5-1 Determination coefficients (r^2) for the correlations between the mass spectra of the PMF factors for 2-to-6 factor solutions and those of reference profiles from the literature for the global campaign

Number of factors Factor	2		3			4				5					6						
	F1	F2	F1	F2	F3	F1	F2	F3	F4	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5	F6	
Interpretation	HOA	OOA	HOA	OOA	BBOA	HOA	OOA	BBOA	COA	HOA	OOA	BBOA	COA	?	HOA	OOA	BBOA	COA	?	?	
HOA																					
(Zhang et al. 2005a)	<u>0.96</u>	0.01	<u>0.96</u>	0.01	0.10	<u>0.92</u>	0.01	0.08	0.39	0.87	0.00	0.03	0.38	0.53	0.85	0.01	0.03	0.33	0.48	0.19	
(Lanz et al. 2007)	0.80	0.02	0.79	0.02	0.08	<u>0.93</u>	0.02	0.04	0.12	<u>0.94</u>	0.00	0.01	0.17	0.35	<u>0.96</u>	0.00	0.01	0.18	0.39	0.04	
(Lanz et al. 2008)	<u>0.95</u>	0.00	<u>0.96</u>	0.00	0.03	<u>0.96</u>	0.00	0.02	0.39	0.89	0.00	0.00	0.40	0.39	0.87	0.01	0.00	0.25	0.36	0.21	
(Ulbrich et al. 2009)	0.86	0.10	0.86	0.10	0.16	0.83	0.10	0.10	0.41	0.77	0.03	0.04	0.43	0.64	0.75	0.02	0.04	0.53	0.57	0.13	
(Ng et al. 2011a)	<u>0.96</u>	0.04	<u>0.95</u>	0.04	0.11	<u>0.91</u>	0.04	0.07	0.42	0.88	0.00	0.02	0.45	0.51	0.87	0.00	0.02	0.40	0.45	0.18	
(Crenn 2013) ^a	0.61	0.01	0.59	0.01	0.22	0.63	0.01	0.19	0.15	0.63	0.00	0.15	0.18	0.25	0.62	0.00	0.14	0.14	0.26	0.11	
(Crenn 2013) ^b	0.90	0.02	0.88	0.01	0.22	0.89	0.01	0.18	0.30	0.84	0.00	0.11	0.30	0.56	0.80	0.00	0.11	0.33	0.51	0.14	
OOA																					
(Zhang et al. 2005a) – Type I	0.04	<u>0.92</u>	0.04	0.89	0.33	0.05	0.89	0.13	0.05	0.04	0.76	0.08	0.12	0.26	0.05	0.72	0.08	0.62	0.25	0.02	
(Lanz et al. 2007) – Type I	0.01	<u>0.99</u>	0.01	<u>0.99</u>	0.16	0.02	<u>0.99</u>	0.03	0.04	0.02	<u>0.94</u>	0.01	0.13	0.09	0.03	<u>0.91</u>	0.01	0.48	0.09	0.01	
(Lanz et al. 2007) – Type II	0.36	0.06	0.35	0.05	0.28	0.44	0.05	0.22	0.04	0.36	0.00	0.11	0.02	0.88	0.28	0.00	0.11	0.27	<u>0.97</u>	0.01	
(Ulbrich et al. 2009) – Type I	0.05	<u>0.91</u>	0.04	0.89	0.34	0.06	0.89	0.14	0.05	0.05	0.76	0.09	0.12	0.27	0.06	0.71	0.09	0.61	0.26	0.01	
(Ulbrich et al. 2009) – Type II	0.39	0.57	0.38	0.56	0.26	0.46	0.56	0.09	0.13	0.46	0.46	0.06	0.27	0.26	0.48	0.41	0.06	0.48	0.29	0.03	
(Ng et al. 2011a) – All OOA	0.05	<u>0.95</u>	0.05	<u>0.94</u>	0.20	0.07	<u>0.95</u>	0.05	0.02	0.06	0.85	0.02	0.14	0.18	0.07	0.80	0.06	0.54	0.09	0.00	
(Ng et al. 2011a) – LV-OOA	0.02	<u>0.98</u>	0.02	<u>0.98</u>	0.21	0.03	<u>0.98</u>	0.05	0.00	0.03	0.90	0.03	0.00	0.14	0.04	0.86	0.03	0.00	0.14	0.01	
(Ng et al. 2011a) – SV-OOA	0.43	0.41	0.42	0.40	0.31	0.48	0.40	0.16	0.17	0.42	0.24	0.07	0.20	0.71	0.39	0.19	0.07	0.63	0.73	0.02	
(Crenn 2013) ^a	0.02	0.64	0.01	0.61	0.35	0.03	0.61	0.17	0.01	0.03	0.53	0.15	0.04	0.15	0.03	0.50	0.14	0.34	0.16	0.01	
(Crenn 2013) ^b	0.02	0.69	0.01	0.66	0.30	0.03	0.67	0.14	0.02	0.02	0.59	0.11	0.06	0.15	0.03	0.55	0.11	0.38	0.15	0.01	
BBOA																					
(Lanz et al. 2007)	0.06	0.25	0.04	0.20	0.86	0.03	0.20	0.79	0.08	0.02	0.13	0.76	0.08	0.27	0.03	0.12	0.77	0.49	0.13	0.02	
(Lanz et al. 2008)	0.20	0.43	0.17	0.37	0.79	0.20	0.37	0.61	0.09	0.15	0.23	0.49	0.10	0.64	0.15	0.19	0.49	0.65	0.54	0.00	
(Ng et al. 2011a)	0.50	0.30	0.47	0.27	0.64	0.49	0.26	0.49	0.21	0.43	0.14	0.36	0.23	0.73	0.42	0.11	0.36	0.67	0.64	0.02	
(Crippa et al. 2013)	0.14	0.43	0.12	0.39	0.58	0.12	0.39	0.42	0.12	0.09	0.26	0.33	0.14	0.47	0.10	0.23	0.33	0.64	0.36	0.00	
(Crenn 2013) ^b	0.12	0.04	0.10	0.02	0.68	0.10	0.02	0.71	0.05	0.06	0.00	0.60	0.02	0.57	0.06	0.00	0.60	0.34	0.43	0.01	
COA																					
(Lanz et al. 2007)	0.49	0.05	0.47	0.03	0.41	0.47	0.03	0.38	0.19	0.38	0.00	0.23	0.13	0.89	0.34	0.00	0.23	0.46	0.79	0.02	
(Crippa et al. 2013)	0.67	0.07	0.66	0.06	0.23	0.52	0.05	0.20	0.57	0.44	0.01	0.10	0.48	0.71	0.44	0.00	0.11	0.69	0.49	0.11	
(Crenn 2013) ^a	0.80	0.03	0.80	0.03	0.12	0.69	0.02	0.10	0.48	0.64	0.00	0.05	0.46	0.47	0.65	0.00	0.05	0.44	0.35	0.15	

Underlined: $r^2 > 0.90$; bold: $r^2 > 0.80$; ^a Summer campaign in Dunkirk, from unit mass resolution (UMR) data; ^b Winter campaign in Dunkirk, from high resolution (HR) data. Type I OOA are more oxygenated than type II, and therefore are generally associated with LV-OOA or MO-OOA types

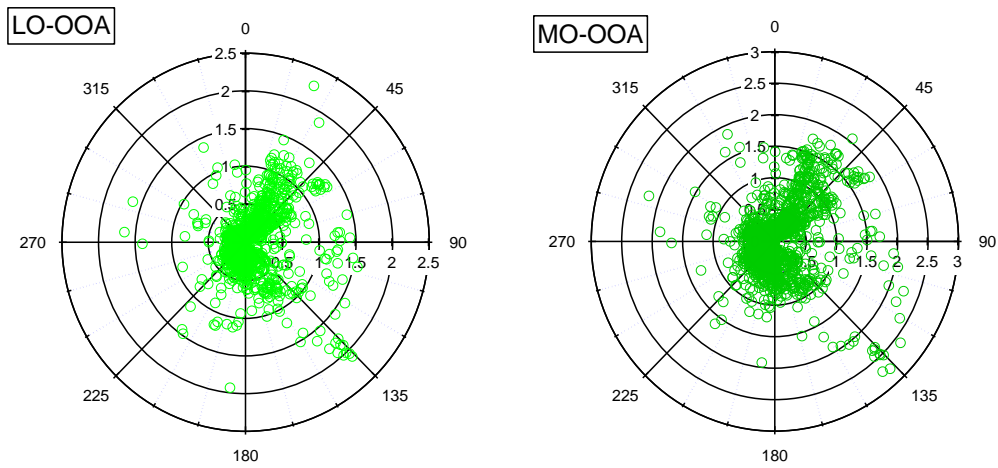


Figure A5-2 Rose plots of LO-OOA and MO-OOA for summer 2013

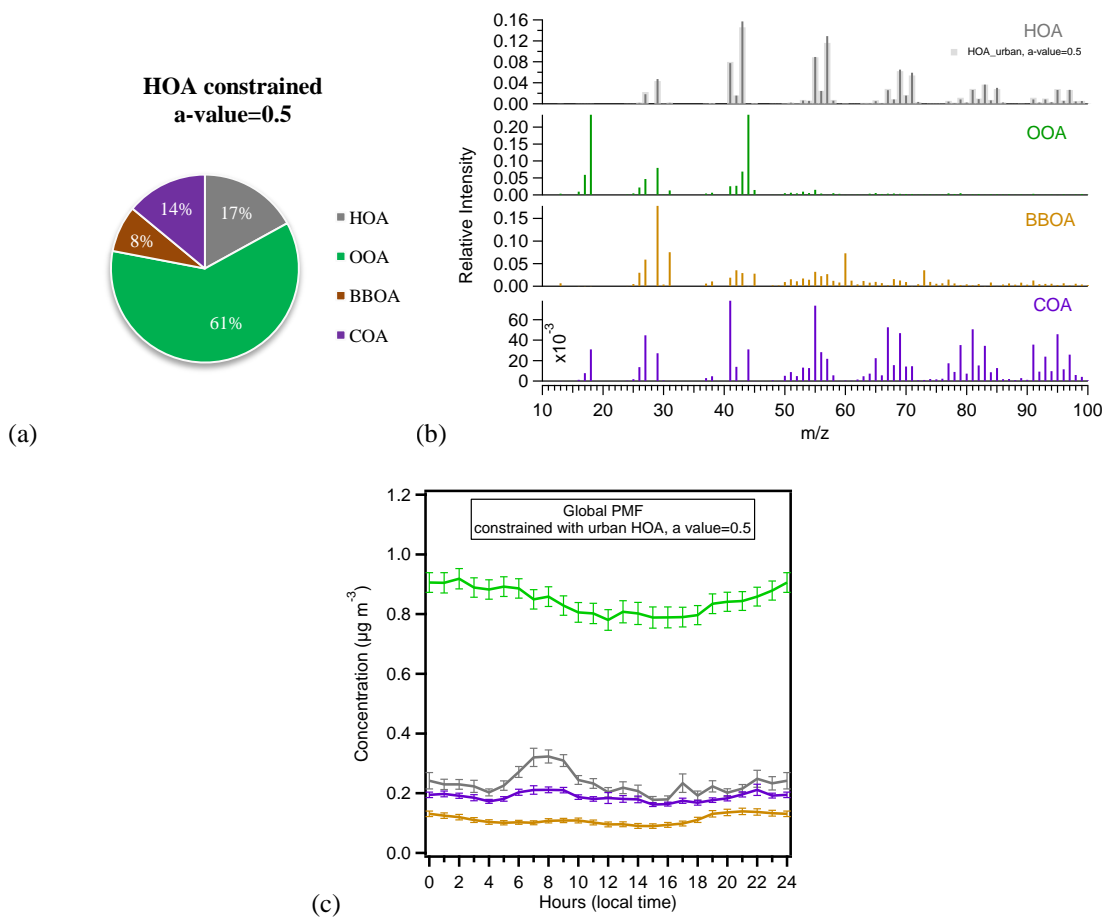


Figure A5-3 Global PMF solution with constrained HOA: (a) mass contribution; (b) mass spectrum; (c) daily variation

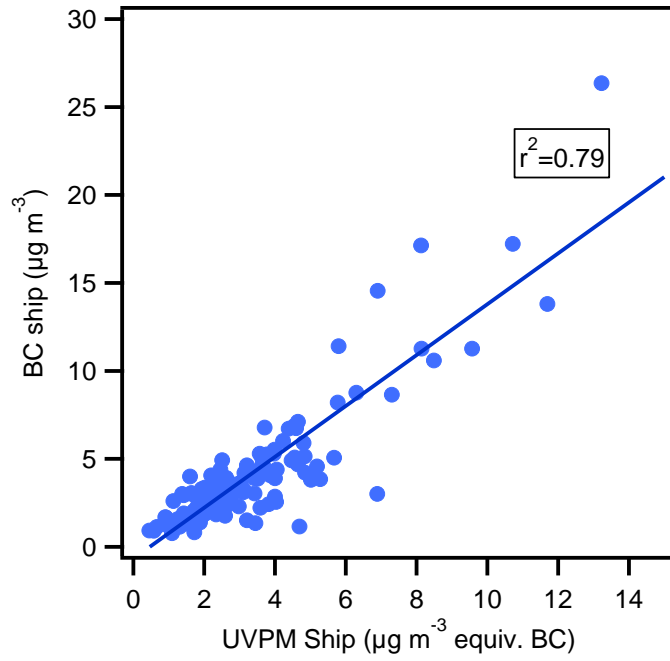
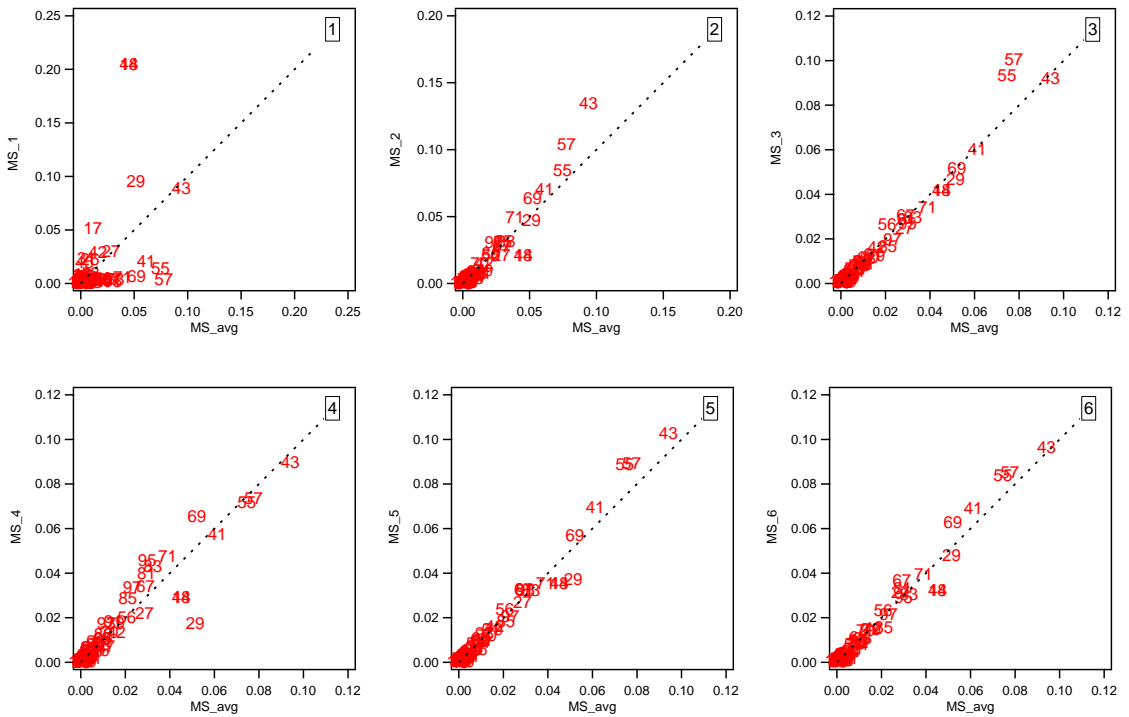
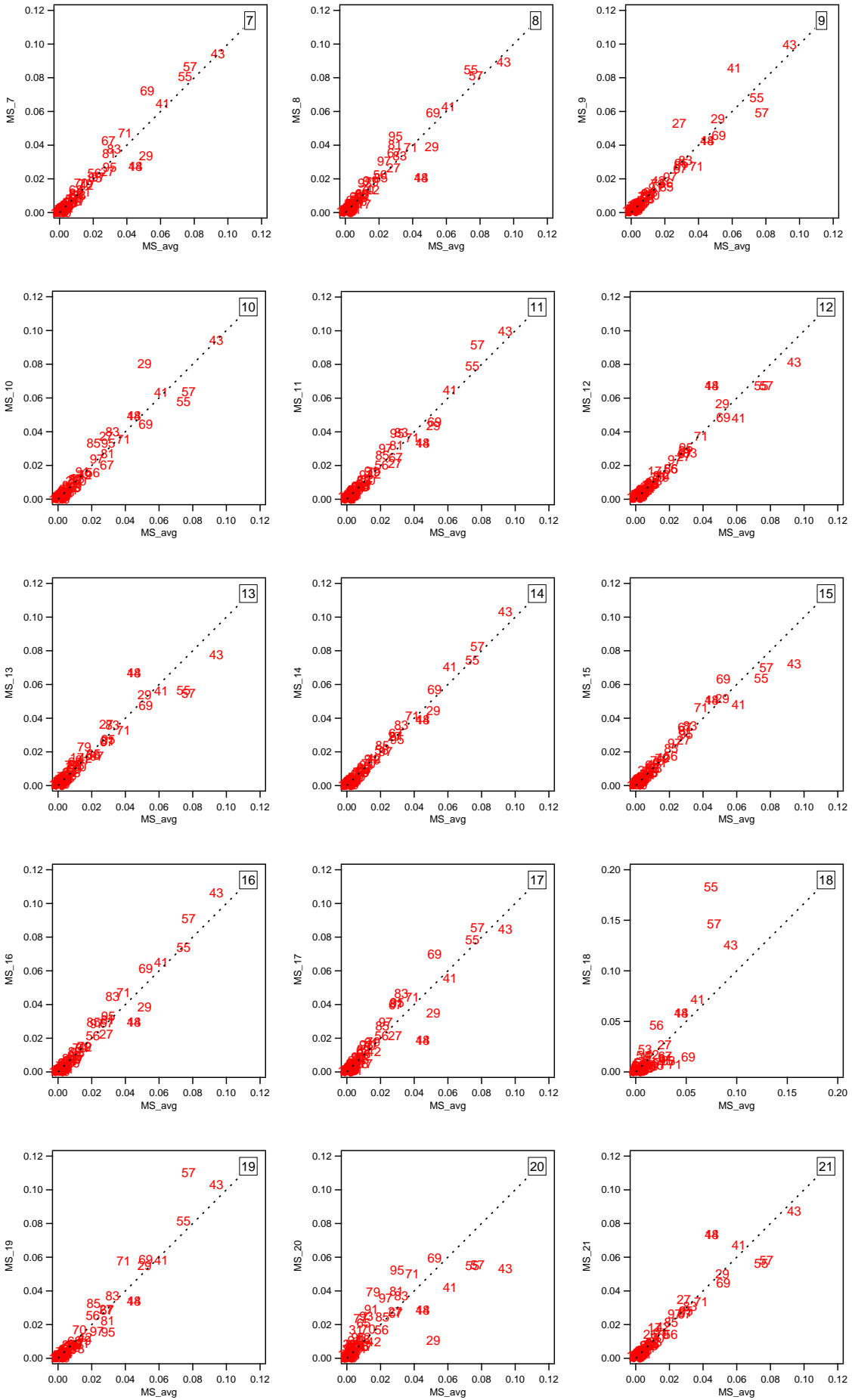


Figure A5-4 Correlation between BC and UVPM for ship influenced data points (n = 167)





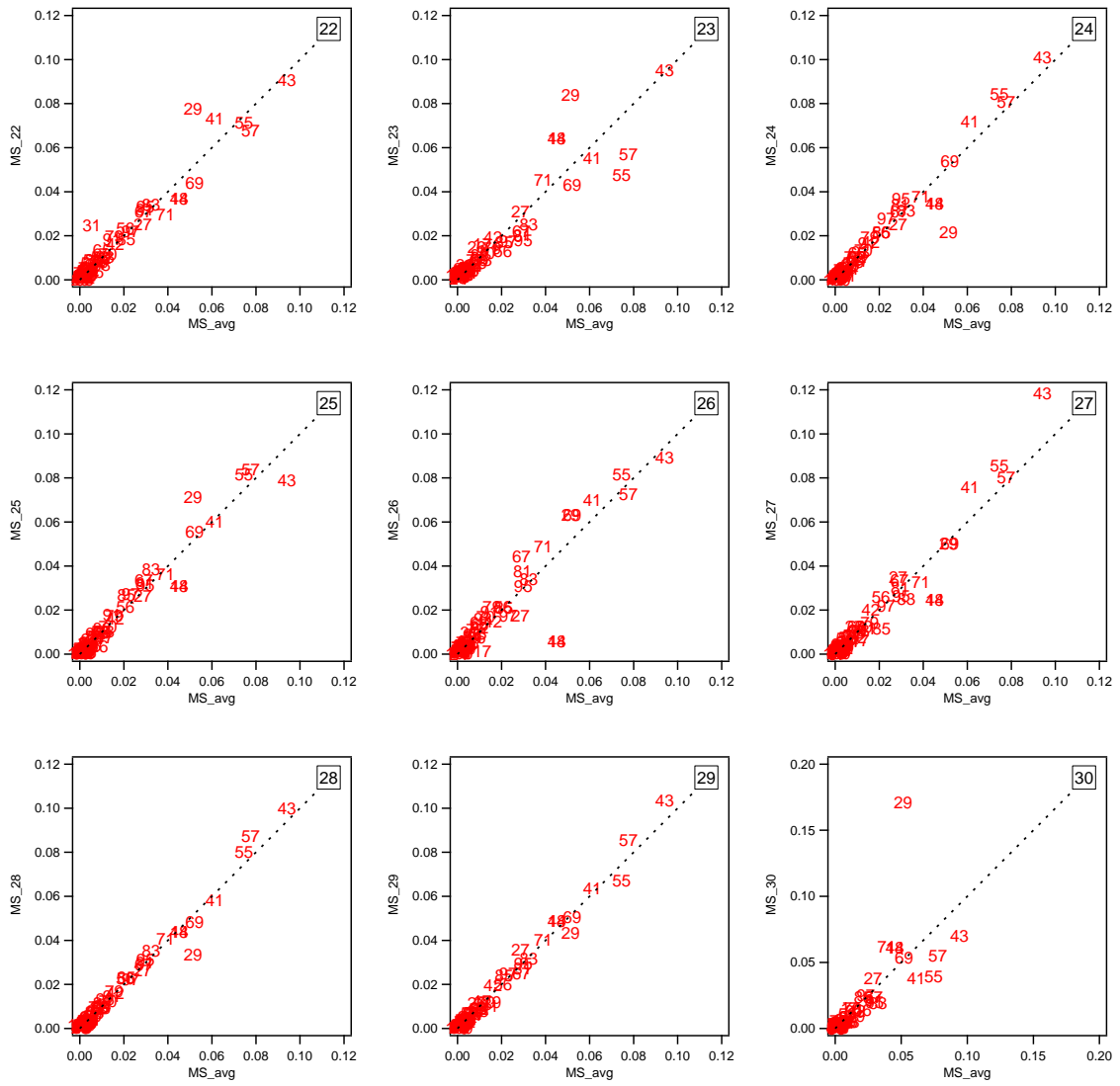
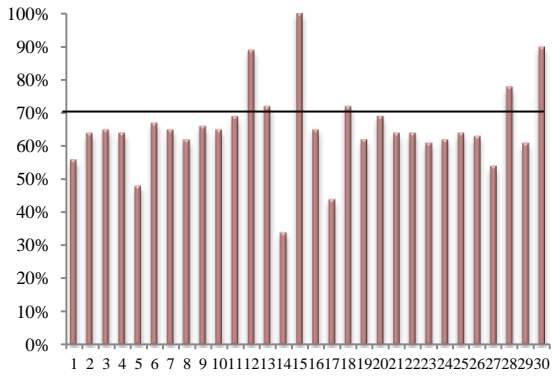


Figure A5-5 Scatter plots of the 30 individual organic mass spectra influenced by ship emissions, and the averaged ship mass spectrum. The markers correspond to the m/z ratio.

Table A5-2 Contributions of each factor to the total OA during the 30 most organic-influenced ship movements using the averaged Ship MS (ShOA) with a-values between 0.5 and 0.7

Factors	Ship contributions	ShOA			HOA			OOA			BBOA			COA		
		0.5	0.6	0.7	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6	0.7	0.5	0.6	0.7
Contributions (%)																
1	79	83	56	37	0	0	0	17	44	63	0	0	0	0	0	0
2	91	86	64	52	14	36	47	0	0	0	0	0	0	0	0	1
3	78	93	65	43	4	17	28	2	7	11	0	1	1	1	10	16
4	79	88	64	68	1	16	14	0	0	0	0	0	0	10	20	18
5	78	63	48	33	21	30	38	0	3	5	1	1	2	15	18	21
6	96	92	67	44	5	20	32	0	0	5	0	0	0	3	13	19
7	83	89	65	58	8	22	27	0	0	0	0	1	2	2	12	13
8	93	86	62	50	3	17	25	0	0	0	0	0	0	11	21	25
9	76	91	66	43	0	6	17	8	14	18	1	1	2	0	13	19
10	81	97	65	95	0	15	0	2	8	5	0	1	0	1	11	0
11	90	88	69	74	7	19	17	0	0	0	0	0	0	5	12	9
12	77	97	89	89	0	0	0	0	5	6	3	3	4	0	2	1
13	75	89	72	56	0	0	8	5	14	16	4	3	5	2	11	15
14	80	48	34	22	27	36	10	6	8	43	0	0	1	19	21	24
15	92	90	100	100	4	0	0	3	0	0	1	0	1	0	0	0
16	86	89	65	64	11	26	0	0	0	28	0	0	8	0	9	0
17	79	61	44	40	18	30	33	0	0	0	0	0	0	21	26	27
18	83	90	72	50	0	0	0	10	28	49	0	0	1	0	0	0
19	82	84	62	40	16	38	54	0	0	2	0	0	1	0	0	2
20	87	89	69	61	0	0	0	0	0	0	0	0	0	11	31	38
21	77	91	64	62	0	8	9	9	18	20	0	0	0	0	10	9
22	79	94	64	42	0	7	19	2	13	16	0	0	22	4	16	1
23	73	88	61	40	0	7	18	12	29	32	0	1	2	0	1	7
24	82	87	62	41	4	17	28	0	4	8	0	0	0	8	17	23
25	88	88	64	55	2	16	23	0	0	0	0	0	22	10	19	0
26	75	86	63	42	0	13	31	0	0	2	0	0	0	14	23	25
27	84	78	54	36	8	19	29	12	18	21	0	0	0	2	9	14
28	76	92	78	43	5	14	31	0	2	8	0	0	1	2	6	17
29	70	86	61	57	9	22	26	5	12	13	0	0	0	0	5	4
30	91	75	60	55	12	16	18	13	15	17	0	0	0	0	8	10

ShOA contribution, a-value=0.6



ShOA contribution, a-value=0.7

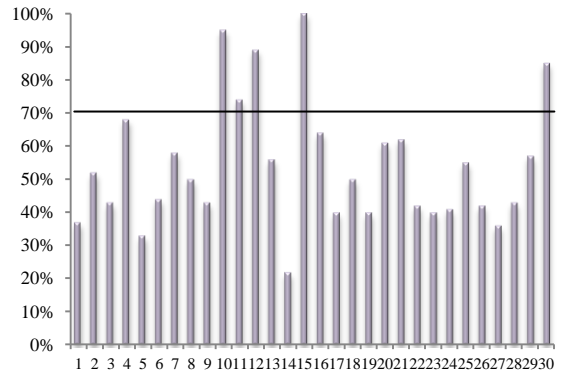
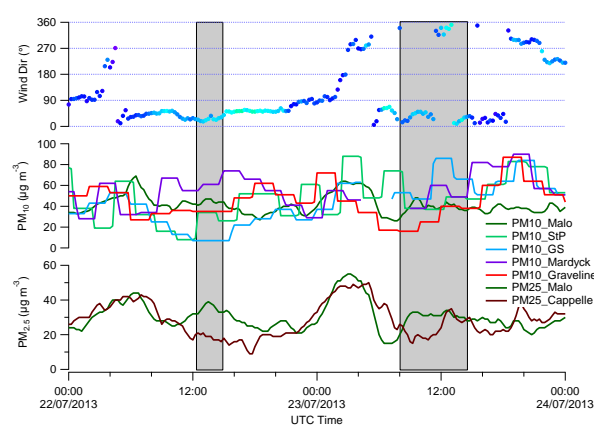
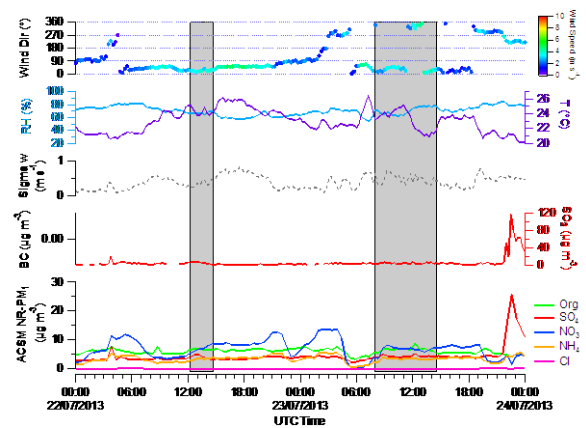
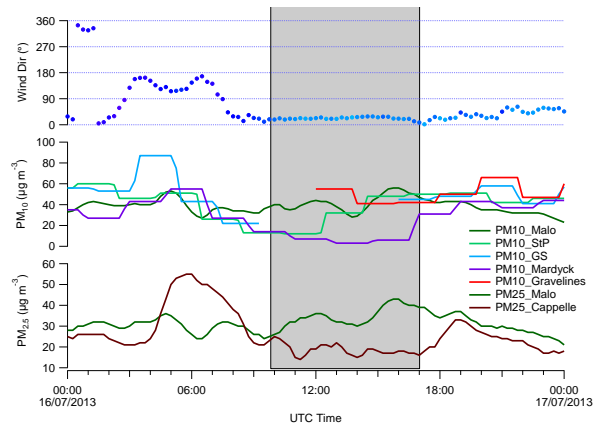
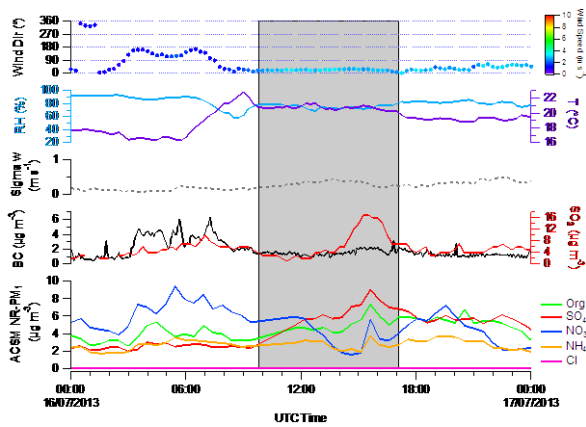
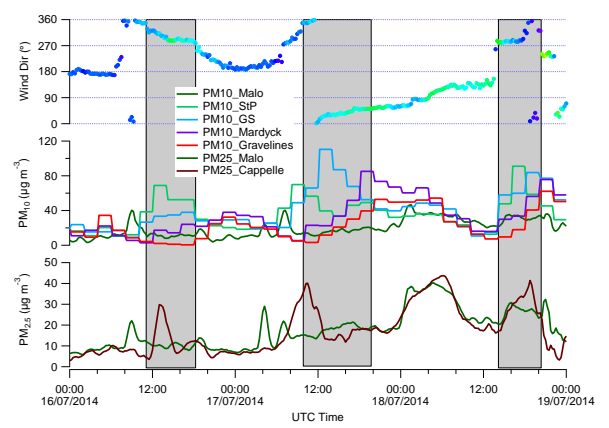
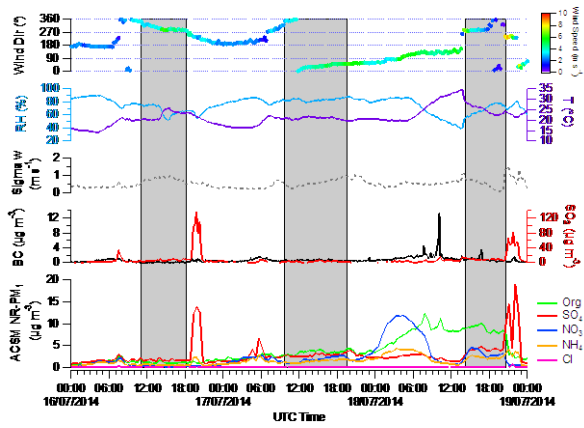
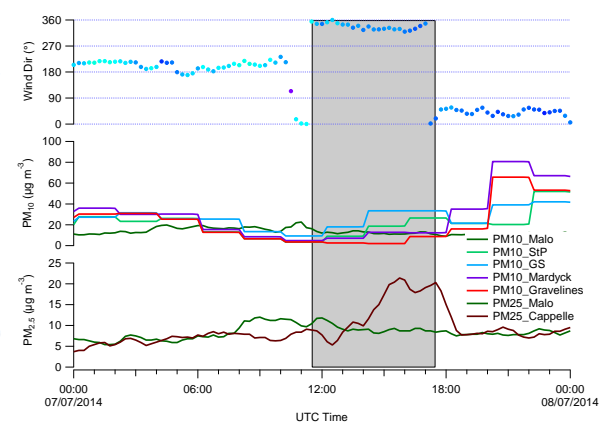
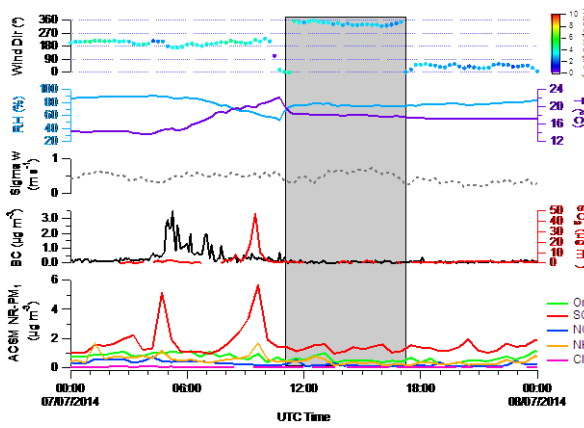
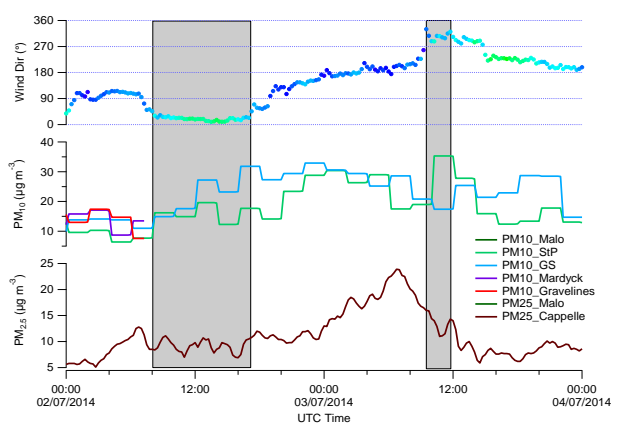
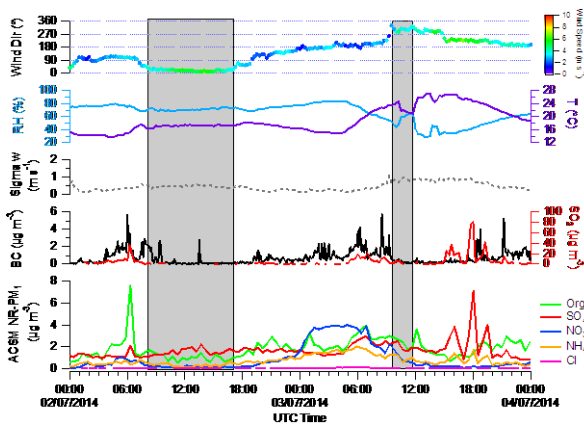
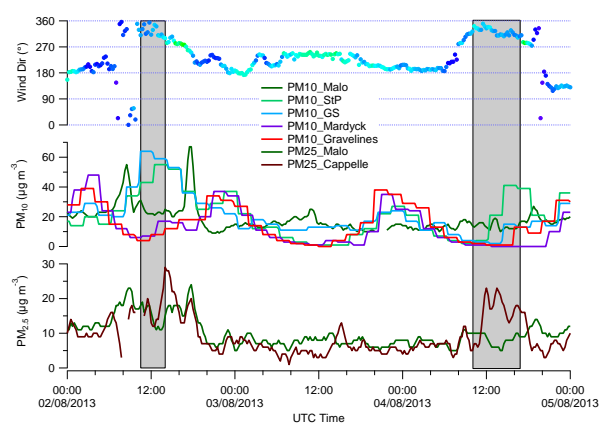
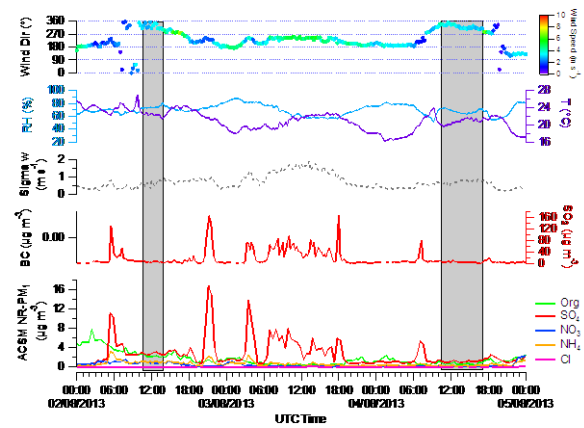


Figure A5-6 Contributions of ShOA to total OA during the 30 most organic-influenced ship movements using the averaged Ship MS (ShOA) with a-value = 0.6 and 0.7





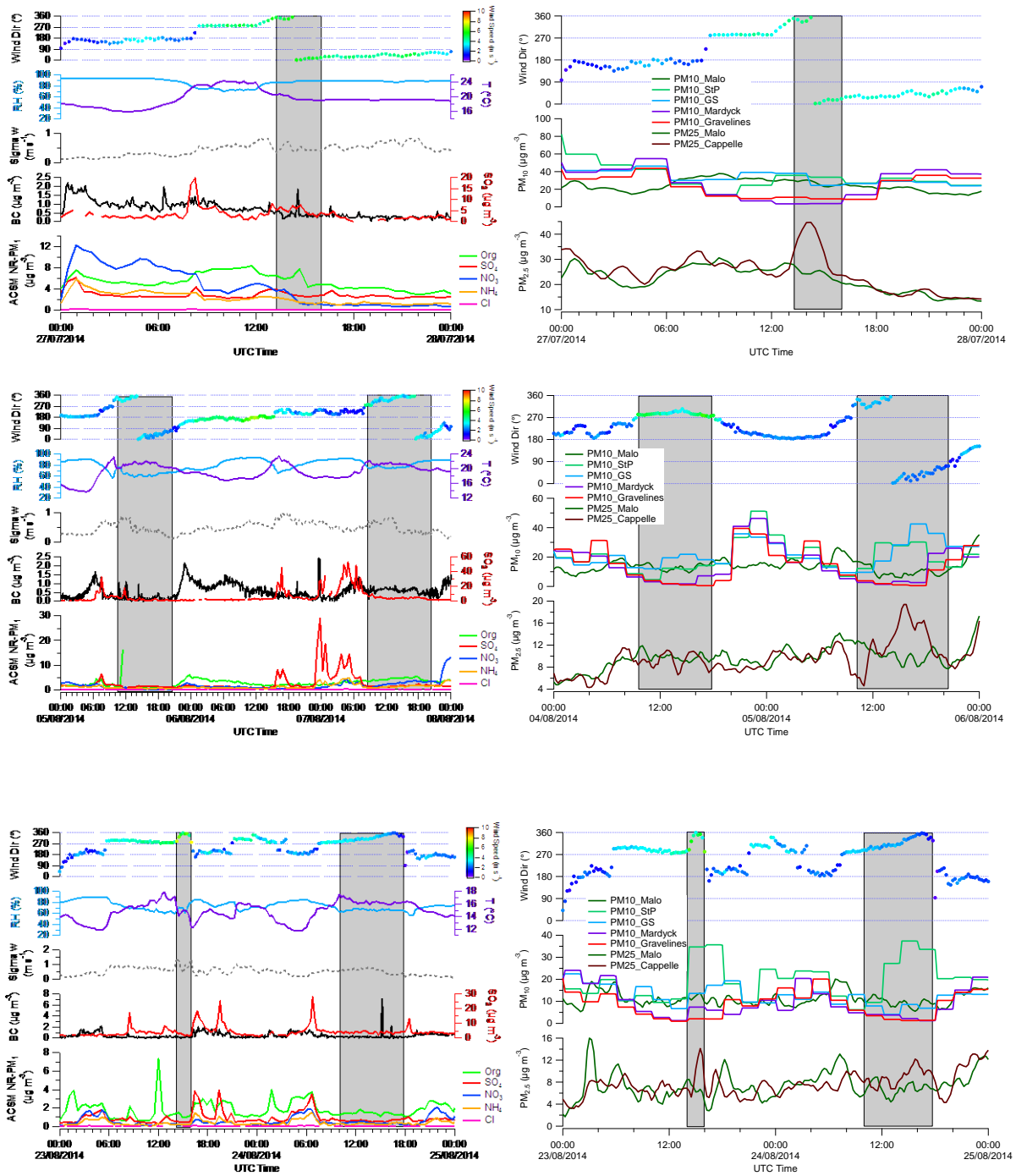
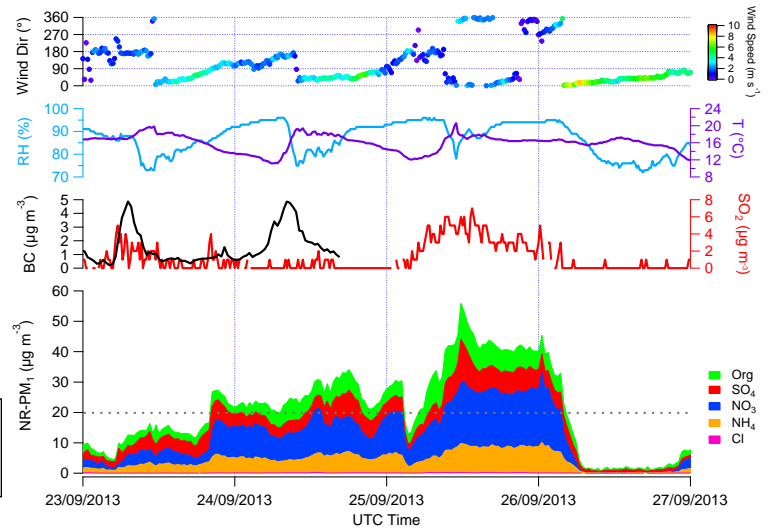
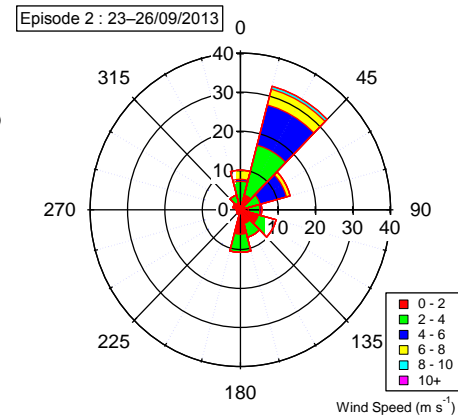
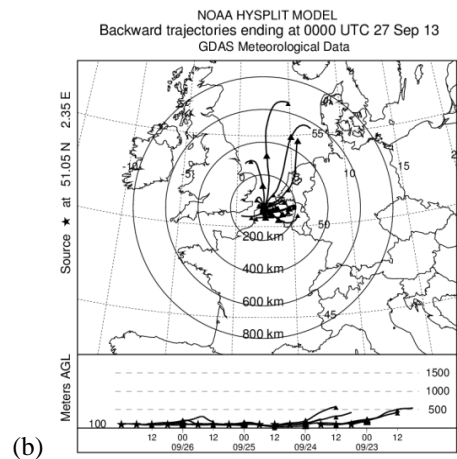
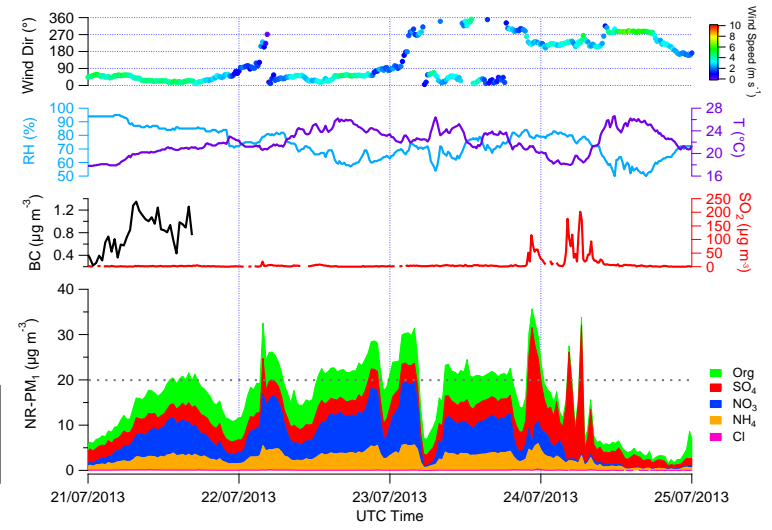
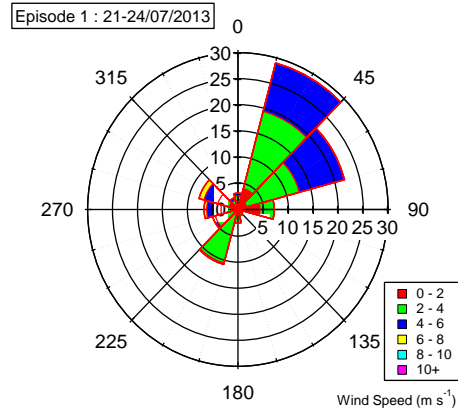
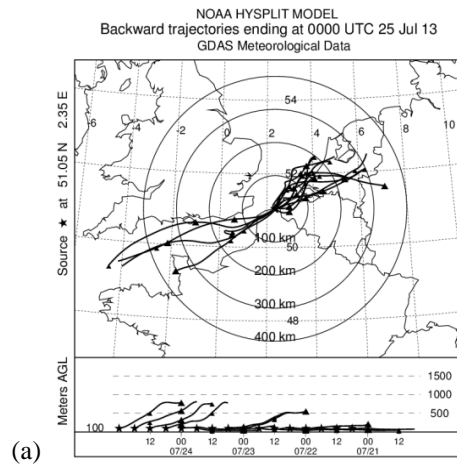


Figure A5-7 Time series of PM (PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀) and other parameters for the 16 identified sea breeze events during the LOP



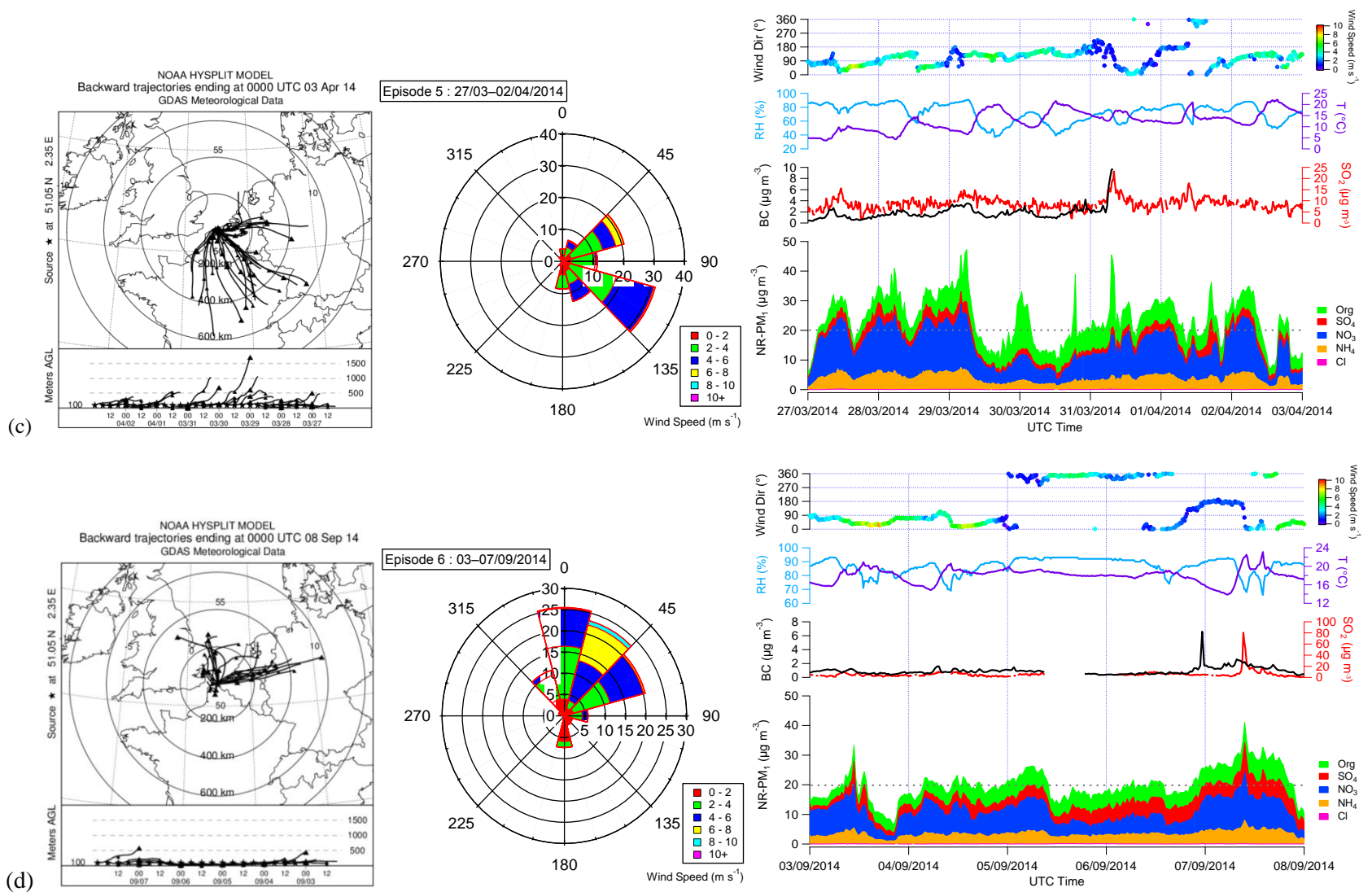


Figure A5-8 Back-trajectories, wind rose and chemical composition for pollution episode (a) 1, (b) 2, (c) 5, and (d) 6.

Episode 1 (21-24 July 2013). Wind rose shows the main winds of this episode come from NE direction (15° - 70°) corresponding to marine sector and from SE-E corresponding to industrial sector. Back-trajectories of air mass show the same direction as wind rose. From 21 to 23 July, the chemical composition is dominated by nitrates and organics which originate from Netherlands/Belgium. At the end of 23 July, winds pass by the industrial sector, high concentration of SO_2 (up to $200 \mu\text{g m}^{-3}$) and SO_4 (up to $28 \mu\text{g m}^{-3}$) is observed. This episode is occurring at a regional scale then followed by local pollution. From 9 am 24 July, a fast air mass from SW at high altitude ($\sim 1000\text{m}$) with high wind speed ($>6 \text{ m s}^{-1}$) clean up and end this episode.

Episode 2 (23-26 September 2013). Wind rose and back-trajectories of this episode show the similar direction from N-NE. Nitrate dominates in this episode with $13 \mu\text{g m}^{-3}$ in average and $23 \mu\text{g m}^{-3}$ maximum. As little wind pass by Industrial and urban sector, there is no evidence of local source response for this episode. Therefore, it is a regional scale episode. From the early morning 26 September, high speed wind ($6\text{-}10 \text{ m s}^{-1}$) decrease the PM_{10} concentration to about $2 \mu\text{g m}^{-3}$.

Episode 5 (27 March-01 April 2014). During 27 to 29 March, air masses originated from NW-W corresponding to Germany/Belgium long transport pollution. PM_{10} is dominated by ammonium nitrate. From 30 March, air masses trajectories changes to S-SW direction resulting in nitrate concentration decreased and organic increased.

Episode 6 (03-07 September 2014). While wind rose shows winds come from marine sector (N-NE), back-trajectories indicates air masses come from two distinct directions: first two days from east direction followed by changing to north direction. Organics and secondary inorganic aerosol (ammonium, nitrate, and sulfate) concentrations follow the same variation during the episode. The drop of concentration at 3 September night is related to strong wind ($8\text{-}10 \text{ m s}^{-1}$).

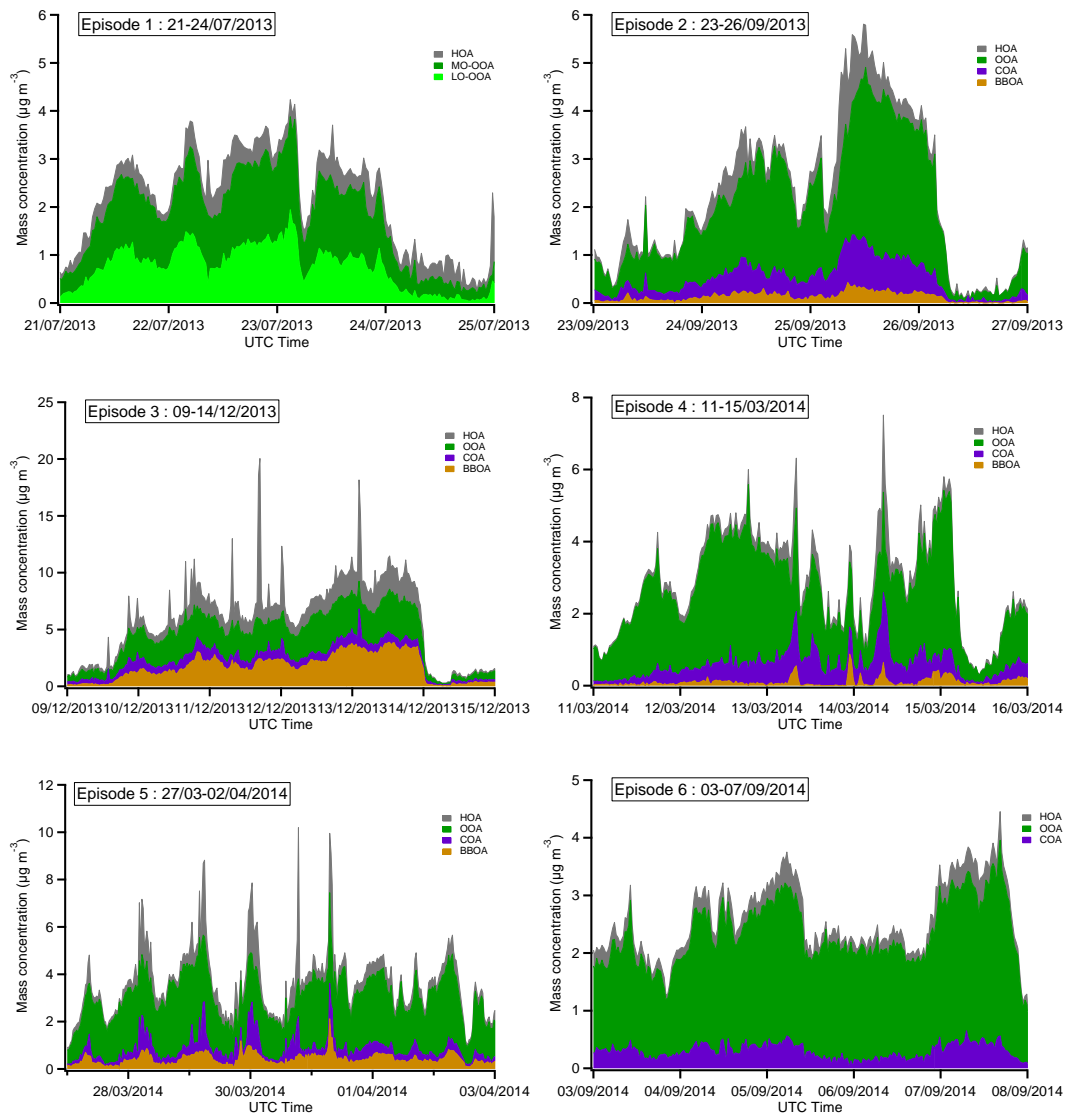


Figure A5-9 Time series of seasonal PMF factors during the pollution episodes

Annexe 6

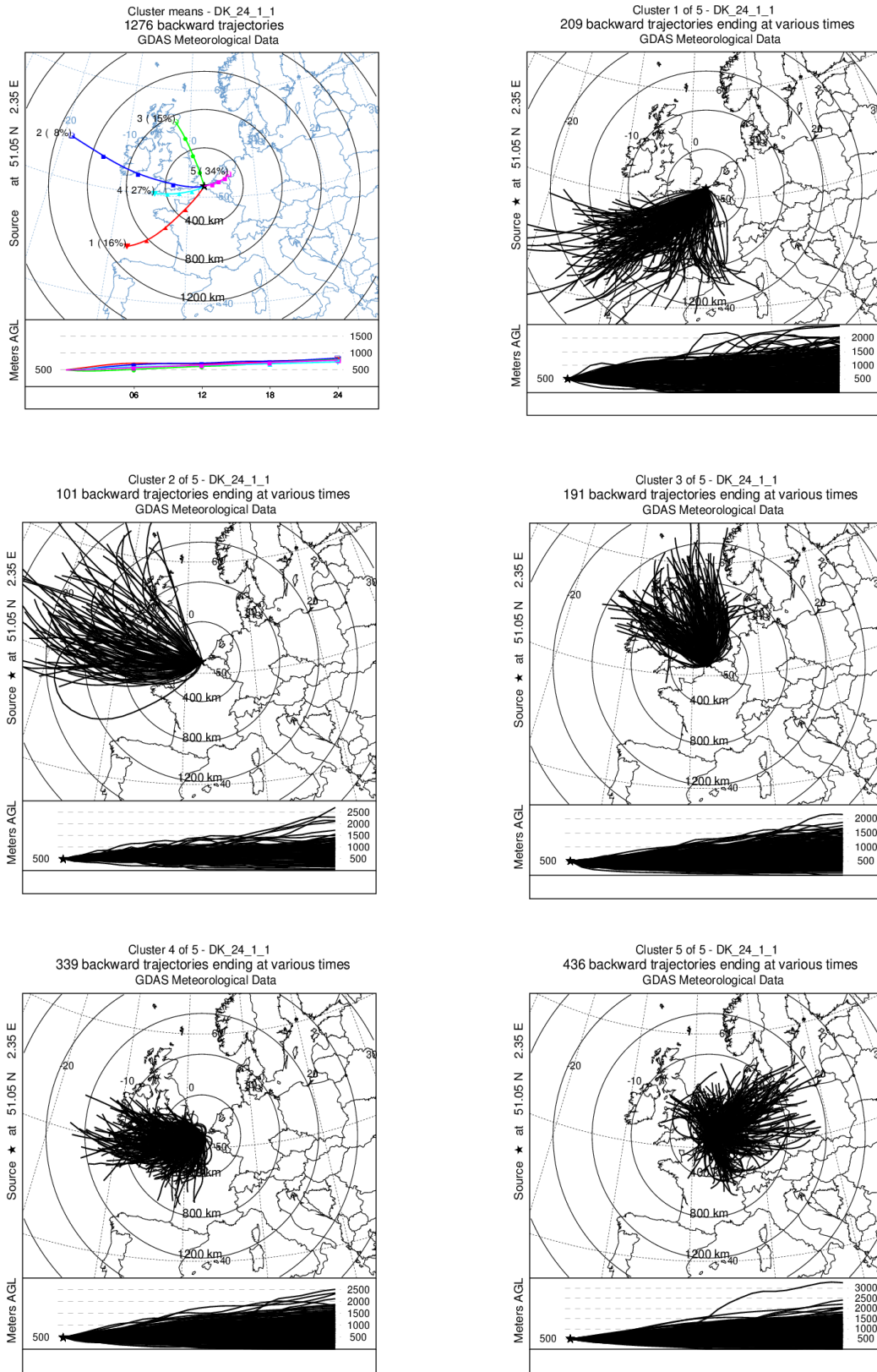


Figure A6-1 Cluster analysis of back-trajectories for the whole campaign

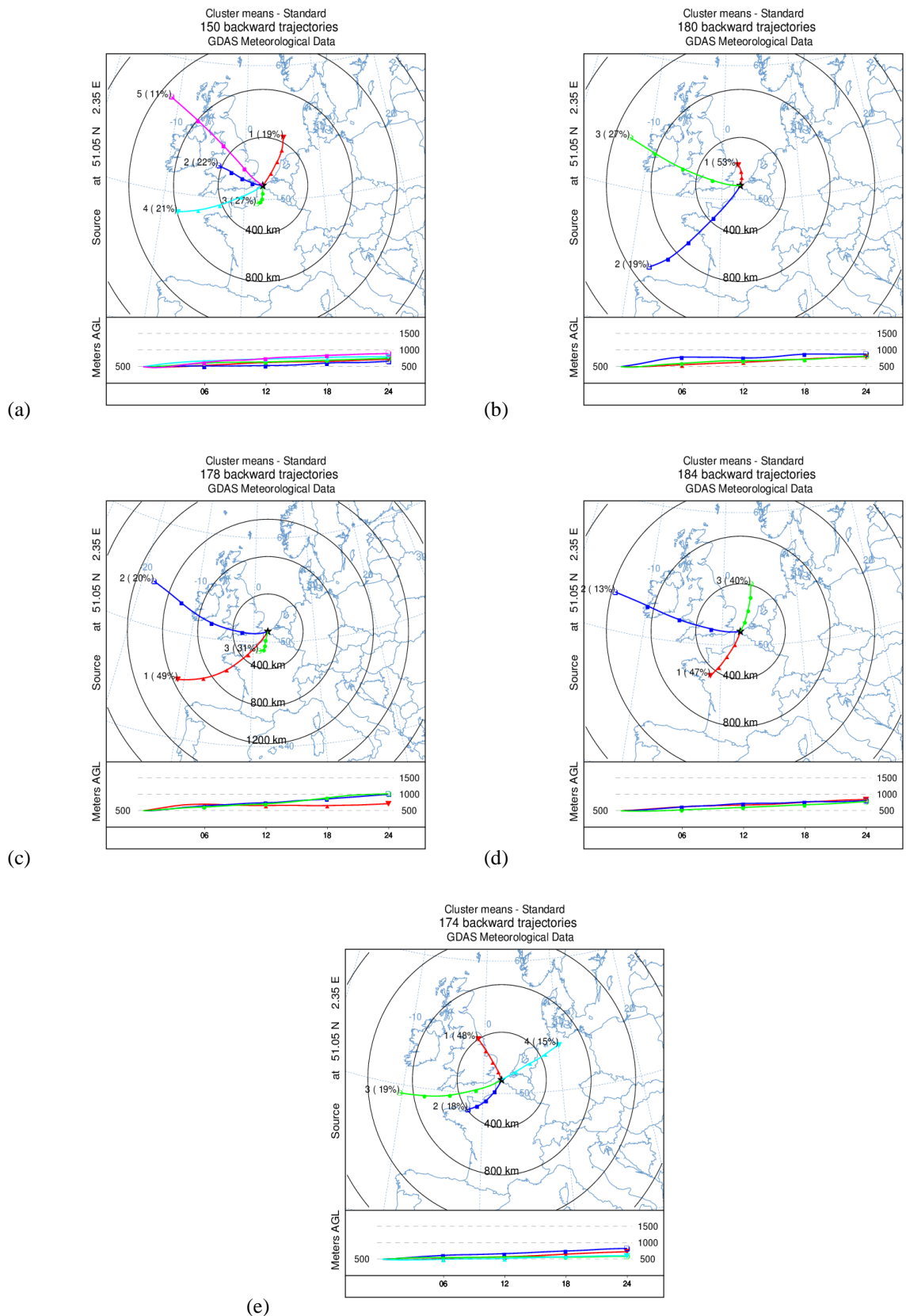


Figure A6-2 Seasonal cluster analysis of back-trajectories: (a) summer 2013 (b) autumn (c) winter (d) spring (e) summer 2014

Références

- Abbs, D. J. and Physick, W. L. (1992). "Sea-breeze observations and modelling: a review." Australian Meteorological Magazine **41**: 7-19.
- Aerodyne (2011). Aerosol Chemical Speciation Monitor data acquisition software manuel. Aerodyne Research.
- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U. and Jimenez, J. L. (2008). "O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry." Environmental Science & Technology **42**(12): 4478-4485.
- Aksoyoglu, S., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H. (2016). "Contribution of ship emissions to the concentration and deposition of air pollutants in Europe." Atmos. Chem. Phys. **16**(4): 1895-1906.
- Alexander, B., Park, R. J., Jacob, D. J. and Gong, S. (2009). "Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: Global implications for the sulfur budget." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **114**(D2): D02309.
- Alfarra, M. R., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Garforth, A. A., Li, S.-M. and Worsnop, D. R. (2004). "Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers." Atmospheric Environment **38**(34): 5745-5758.
- Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M. and Baltensperger, U. (2007). "Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions." Environmental Science & Technology **41**(16): 5770-5777.
- Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T. and Worsnop, D. R. (2004). "A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data." Journal of Aerosol Science **35**(7): 909-922.
- Allan, J. D., Jimenez, J. L., Williams, P. I., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Jayne, J. T., Coe, H. and Worsnop, D. R. (2003). "Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **108**(D3).
- Alleman, L. Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A. and Galloo, J.-C. (2010). "PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone." Atmospheric Research **96**(4): 612-625.
- Andreae, M. and Merlet, P. (2001). "Emission of trace gases and aerosols from biomass burning." Global Biogeochem Cycles **15**: 955-966.
- Andreae, M. O., Atlas, E., Harris, G. W., Helas, G., de Kock, A., Koppmann, R., Maenhaut, W., Manø, S., Pollock, W. H., Rudolph, J., Scharffe, D., Schebeske, G. and Welling, M. (1996). "Methyl halide emissions from savanna fires in southern Africa." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **101**(D19): 23603-23613.
- Andreae, m. o. and Raemdonck, h. (1983). "Dimethyl Sulfide in the Surface Ocean and the Marine Atmosphere: A Global View." Science **221**(4612): 744-747.
- ArcelorMittal (2008). La gestion mondiale des co-produits chez ArcelorMittal. Présentation interne.
- Arnold, S. R., Spracklen, D. V., Williams, J., Yassaa, N., Sciare, J., Bonsang, B., Gros, V., Peeken, I., Lewis, A. C., Alvain, S. and Moulin, C. (2009). "Evaluation of the global oceanic isoprene source and its impacts on marine organic carbon aerosol." Atmos. Chem. Phys. **9**(4): 1253-1262.
- Atkinson, R. (1986). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions." Chemical Reviews **86**(1): 69-201.
- Atkinson, R. (1997). "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes." Journal of Physical and Chemical Reference Data **26**(2): 215-290.
- Atkinson, R. and Arey, J. (2003). "Atmospheric degradation of volatile organic compounds." Chem. Rev. **103**: 4605-4638.
- Atkinson, R. and Lloyd, A. C. (1984). "Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modeling of Photochemical Smog." Journal of Physical and Chemical Reference Data **13**(2): 315-444.

- Atmo Nord-Pas de Calais (2012). Nord-Pas de Calais : Inventaire régional des émissions de polluants atmosphériques. <http://www.atmo-npdc.fr/emissions-regionales/recherche-personnalisee/effectuer-une-recherche.html>.
- AtmoNPdC (2015). Bilan annuel 2014. Atmo Nord-Pad-de-Calais.
- Ayers, G. P., Keywood, M. D. and Gras, J. L. (1999). "TEOM vs. manual gravimetric methods for determination of PM_{2.5} aerosol mass concentrations." *Atmospheric Environment* **33**(22): 3717-3721.
- Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T. and Galloo, J.-C. (2004). "An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **378**(7): 1815-1827.
- Badol, C., Locoge, N. and Galloo, J.-C. (2008a). "Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions: Part II: Source contribution assessment using the Chemical Mass Balance (CMB) model." *Science of The Total Environment* **389**(2-3): 429-440.
- Badol, C., Locoge, N., Léonardis, T. and Galloo, J.-C. (2008b). "Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set." *Science of The Total Environment* **389**(2-3): 441-452.
- Bahreini, R., Ervens, B., Middlebrook, A. M., Warneke, C., de Gouw, J. A., DeCarlo, P. F., Jimenez, J. L., Brock, C. A., Neuman, J. A., Ryerson, T. B., Stark, H., Atlas, E., Brioude, J., Fried, A., Holloway, J. S., Peischl, J., Richter, D., Walega, J., Weibring, P., Wollny, A. G. and Fehsenfeld, F. C. (2009). "Organic aerosol formation in urban and industrial plumes near Houston and Dallas, Texas." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **114**(D7).
- Barker, J. R. (1995). *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry*, World Scientific.
- Berglen, T. F., Berntsen, T. K., Isaksen, I. S. A. and Sundet, J. K. (2004). "A global model of the coupled sulfur/oxidant chemistry in the troposphere: The sulfur cycle." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **109**(D19).
- Bittman, S., Brook, J. R., Bleeker, A. and Bruulsema, T. W. (2014). Air Quality, Health Effects and Management of Ammonia Emissions from Fertilizers. *Air Quality Management*. E. Taylor and A. McMillan, Springer Netherlands: 261-277.
- Blake, R. S., Monks, P. S. and Ellis, A. M. (2009). "Proton-transfer reaction mass spectrometry." *Chem Rev* **109**(3): 861-896.
- Blanchard, C. L., Roth, P. M., Tanenbaum, S. J., Ziman, S. D. and Seinfeld, J. H. (2000). "The Use of Ambient Measurements To Identify which Precursor Species Limit Aerosol Nitrate Formation." *Journal of the Air & Waste Management Association* **50**(12): 2073-2084.
- Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Kostenidou, E., Zarrmpas, P., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Nenes, A., Pandis, S. N. and Mihalopoulos, N. (2014). "Processing of biomass-burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime." *Atmospheric Chemistry and Physics* **14**: 4793-4807.
- Boyouk, N., Léon, J.-F., Delbarre, H., Augustin, P. and Fourmentin, M. (2011). "Impact of sea breeze on vertical structure of aerosol optical properties in Dunkerque, France." *Atmospheric Research* **101**(4): 902-910.
- Brauer, M., Hoek, G., Van Vliet, P., Meliefste, K., Fischer, P. H., Wijga, A., Koopman, L. P., Neijens, H. J., Gerritsen, J., Kerkhof, M., Heinrich, J., Bellander, T. and Brunekreef, B. (2002). "Air Pollution from Traffic and the Development of Respiratory Infections and Asthmatic and Allergic Symptoms in Children." *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **166**(8): 1092-1098.
- Braure, T. (2015). *Etude en réacteurs à écoulement de cinétiques et mécanismes d'oxydation de composés organiques volatils*. Ph.D thesis, Mines Douai et Université Lille 1.
- Brimblecombe, P. (1987). *The Big Smoke: A History of Air Pollution in London Since Medieval Times*, Methuen.
- Brunekreef, B. and Forsberg, B. (2005). "Epidemiological evidence of effects of coarse airborne particles on health." *European Respiratory Journal* **26**(2): 309-318.
- Budisulistiorini, S. H., Baumann, K., Edgerton, E. S., Bairai, S. T., Mueller, S., Shaw, S. L., Knipping, E. M., Gold, A. and Surratt, J. D. (2015). "Seasonal characterization of submicron aerosol chemical

- composition and organic aerosol sources in the southeastern United States: Atlanta, Georgia and Look Rock, Tennessee." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **15**(16): 22379-22417.
- Budisulistiorini, S. H., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Baumann, K., Edgerton, E. S., Kollman, M. S., Ng, N. L., Verma, V., Shaw, S. L., Knipping, E. M., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., Weber, R. J. and Surratt, J. D. (2013a). "Intercomparison of an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) with ambient fine aerosol measurements in Downtown Atlanta, Georgia." *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **6**(6): 11181-11213.
- Budisulistiorini, S. H., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Baumann, K., Edgerton, E. S., Kollman, M. S., Ng, N. L., Verma, V., Shaw, S. L., Knipping, E. M., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., Weber, R. J. and Surratt, J. D. (2014). "Intercomparison of an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) with ambient fine aerosol measurements in downtown Atlanta, Georgia." *Atmos. Meas. Tech.* **7**(7): 1929-1941.
- Budisulistiorini, S. H., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Marth, W. J., Baumann, K., Edgerton, E. S., Shaw, S. L., Knipping, E. M., Worsnop, D. R., Jayne, J. T., Gold, A. and Surratt, J. D. (2013b). "Real-Time Continuous Characterization of Secondary Organic Aerosol Derived from Isoprene Epoxydiols in Downtown Atlanta, Georgia, Using the Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor." *Environmental Science & Technology* **47**(11): 5686-5694.
- CAFE (2005). Thematic strategy on air pollution, Clean Air For Europe program report.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, D. A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J. L., Silva, P. J., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K. L., Kolb, C. E. and Worsnop, D. R. (2004). "Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles." *Aerosol Science and Technology* **38**(6): 555-573.
- 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. (2007). "Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer." *Mass Spectrometry Reviews* **26**(2): 185-222.
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H. (2013). "SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data." *Atmos. Meas. Tech.* **6**(12): 3649-3661.
- Canonaco, F., Dällenbach, K., Crippa, M., ElHaddad, I., Slowik, J. G., Bozzetti, C., Huang, R.-J., Baltensperger, U., Hügelin, C. and Prévôt, A. S. H. (in prep.). "A novel strategy for the source apportionment of long-term ACSM data based on ME-2 with SoFi: Rolling PMF window."
- Canonaco, F., Slowik, J. G., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H. (2015). "Seasonal differences in oxygenated organic aerosol composition: implications for emissions sources and factor analysis." *Atmos. Chem. Phys.* **15**(12): 6993-7002.
- Cao, J. J., Lee, S. C., Ho, K. F., Zou, S. C., Fung, K., Li, Y., Watson, J. G. and Chow, J. C. (2004). "Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China." *Atmospheric Environment* **38**(27): 4447-4456.
- Carbone, S., Saarikoski, S., Frey, A., Reyes, F., Reyes, P., Castillo, M., Gramsch, E., Oyola, P., Jayne, J., Worsnop, D. R. and Hillamo, R. (2013). "Chemical Characterization of Submicron Aerosol Particles in Santiago de Chile." *Aerosol and Air Quality Research* **13**.
- Cazier, F., Dewaele, D., Delbende, A., Nouali, H., Garçon, G., Verdin, A., Courcot, D., Bouhsina, S. and Shirali, P. (2011). "Sampling analysis and characterization of particles in the atmosphere of rural, urban and industrial areas." *Procedia Environmental Sciences* **4**(0): 218-227.
- Celo, V., Dabek-Zlotorzynska, E. and McCurdy, M. (2015). "Chemical characterization of exhaust emissions from selected canadian marine vessels: the case of trace metals and lanthanoids." *Environ Sci Technol* **49**(8): 5220-5226.
- Chan, Y.-c., Hawas, O., Hawker, D., Vowles, P., Cohen, D. D., Stelcer, E., Simpson, R., Golding, G. and Christensen, E. (2011). "Using multiple type composition data and wind data in PMF analysis to apportion and locate sources of air pollutants." *Atmospheric Environment* **45**(2): 439-449.
- Chang, R. Y. W., Leck, C., Graus, M., Müller, M., Paatero, J., Burkhardt, J. F., Stohl, A., Orr, L. H., Hayden, K., Li, S. M., Hansel, A., Tjernström, M., Leaitch, W. R. and Abbatt, J. P. D. (2011).

- "Aerosol composition and sources in the central Arctic Ocean during ASCOS." Atmos. Chem. Phys. **11**(20): 10619-10636.
- Chen, T.-M., Gokhale, J., Shofer, S. and Kuschner, W. G. (2007). "Outdoor Air Pollution: Ozone Health Effects." The American Journal of the Medical Sciences **333**(4): 244-248.
- Chen, W., Kuze, H., Uchiyama, A., Suzuki, Y. and Takeuchi, N. (2001). "One-year observation of urban mixed layer characteristics at Tsukuba, Japan using a micro pulse lidar." Atmospheric Environment **35**(25): 4273-4280.
- Chhabra, P. S., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2010). "Elemental analysis of chamber organic aerosol using an aerodyne high-resolution aerosol mass spectrometer." Atmos. Chem. Phys. **10**(9): 4111-4131.
- Churg, A. and Brauer, M. (1997). "Human lung parenchyma retains PM2.5." American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **155**(6): 2109-2111.
- CITEPA (2015). Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France—Séries sectorielles et analyses étendues, Format SECTEN.
- Coggon, M. M., Sorooshian, A., Wang, Z., Metcalf, A. R., Frossard, A. A., Lin, J. J., Craven, J. S., Nenes, A., Jonsson, H. H., Russell, L. M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2012). "Ship impacts on the marine atmosphere: insights into the contribution of shipping emissions to the properties of marine aerosol and clouds." Atmos. Chem. Phys. **12**(18): 8439-8458.
- Cohen, A. J., Ross Anderson, H., Ostro, B., Pandey, K. D., Krzyzanowski, M., Kunzli, N., Gutschmidt, K., Pope, A., Romieu, I., Samet, J. M. and Smith, K. (2005). "The global burden of disease due to outdoor air pollution." J Toxicol Environ Health A **68**(13-14): 1301-1307.
- Collaud Coen, M., Andrews, E., Asmi, A., Baltensperger, U., Bukowiecki, N., Day, D., Fiebig, M., Fjaeraa, A. M., Flentje, H., Hyvärinen, A., Jefferson, A., Jennings, S. G., Kouvarakis, G., Lihavainen, H., Lund Myhre, C., Malm, W. C., Mihapopoulos, N., Molenar, J. V., O'Dowd, C., Ogren, J. A., Schichtel, B. A., Sheridan, P., Virkkula, A., Weingartner, E., Weller, R. and Laj, P. (2013). "Aerosol decadal trends – Part 1: In-situ optical measurements at GAW and IMPROVE stations." Atmos. Chem. Phys. **13**(2): 869-894.
- Corbett, J. J., Winebrake, J. J., Green, E. H., Kasibhatla, P., Eyring, V. and Lauer, A. (2007). "Mortality from Ship Emissions: A Global Assessment." Environmental Science & Technology **41**(24): 8512-8518.
- Crenn, V. (2013). Caractérisation physico-chimique de la matière organique présente dans les particules fines d'une zone urbaine sous influence industrielle. Ph.D thesis, Mines Douai et Université Lille 1.
- Crenn, V., Fronval, I., Petitprez, D. and Riffault, V. (2015a). "Fine particles sampled at an urban background site and an industrialized coastal site in Northern France - Part 1: Seasonal variations and chemical characterization." Sci Total Environ.
- Crenn, V., Sciare, J., Croteau, P. L., Verlhac, S., Fröhlich, R., Belis, C. A., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Artiñano, B., Baisnée, D., Bonnaire, N., Bressi, M., Canagaratna, M., Canonaco, F., Carbone, C., Cavalli, F., Coz, E., Cubison, M. J., Esser-Gietl, J. K., Green, D. C., Gros, V., Heikkinen, L., Herrmann, H., Lunder, C., Minguillón, M. C., Močnik, G., O'Dowd, C. D., Ovadnevaite, J., Petit, J. E., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Ripoll, A., Sarda-Estève, R., Slowik, J. G., Setyan, A., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., Jayne, J. T. and Favez, O. (2015b). "ACTRIS ACSM intercomparison – Part 1: Reproducibility of concentration and fragment results from 13 individual Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitors (Q-ACSM) and consistency with co-located instruments." Atmos. Meas. Tech. **8**(12): 5063-5087.
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V. A., Äijälä, M., Allan, J. D., Carbone, S., Capes, G., Ceburnis, D., Dall'Osto, M., Day, D. A., DeCarlo, P. F., Ehn, M., Eriksson, A., Freney, E., Hildebrandt Ruiz, L., Hillamo, R., Jimenez, J. L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, A., Kortelainen, A. M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mensah, A. A., Mohr, C., Nemitz, E., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S. N., Petäjä, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D. R., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H. (2014). "Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach." Atmos. Chem. Phys. **14**(12): 6159-6176.

- Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J. B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J. L., Prévôt, A. S. H. and Baltensperger, U. (2013). "Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris." *Atmos. Chem. Phys.* **13**(2): 961-981.
- Crutzen, P. and Andreae, M. (1990). "Biomass burning in the tropics-Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles." *Science* **250**: 1669-1678.
- Curtius, J. (2006). "Nucleation of atmospheric aerosol particles." *Comptes Rendus Physique* **7**(9-10): 1027-1045.
- Dallmann, T. R., Onasch, T. B., Kirchstetter, T. W., Worton, D. R., Fortner, E. C., Herndon, S. C., Wood, E. C., Franklin, J. P., Worsnop, D. R., Goldstein, A. H. and Harley, R. A. (2014). "Characterization of particulate matter emissions from on-road gasoline and diesel vehicles using a soot particle aerosol mass spectrometer." *Atmos. Chem. Phys.* **14**(14): 7585-7599.
- de Gouw, J. and Warneke, C. (2007). "Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry." *Mass Spectrom Rev* **26**(2): 223-257.
- de Gouw, J., Warneke, C., Karl, T., Eerdekens, G., van der Veen, C. and Fall, R. (2003a). "Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry." *International Journal of Mass Spectrometry* **223-224**(0): 365-382.
- de Gouw, J. A., Brock, C. A., Atlas, E. L., Bates, T. S., Fehsenfeld, F. C., Goldan, P. D., Holloway, J. S., Kuster, W. C., Lerner, B. M., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Onasch, T. B., Peltier, R. E., Quinn, P. K., Senff, C. J., Stohl, A., Sullivan, A. P., Trainer, M., Warneke, C., Weber, R. J. and Williams, E. J. (2008). "Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer: 1. Direct emissions and secondary formation of organic matter in urban plumes." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **113**(D8).
- de Gouw, J. A., Goldan, P. D., Warneke, C., Kuster, W. C., Roberts, J. M., Marchewka, M., Bertman, S. B., Pszenny, A. A. P. and Keene, W. C. (2003c). "Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **108**(D21).
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R. and Jimenez, J. L. (2006a). "Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer." *Analytical Chemistry* **78**(24): 8281-8289.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R. and Jimenez, J. L. (2006b). "Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer." *Analytical Chemistry* **78**: 8281-8289.
- Décret (2010). Décret n° 2010-1250 du 21 octobre 2010 relatif à la qualité de l'air. **Article 1**.
- Demarcke, M., Amelynck, C., Schoon, N., Dhooghe, F., Van Langenhove, H. and Dewulf, J. (2009). "Laboratory studies in support of the detection of sesquiterpenes by proton-transfer-reaction-mass-spectrometry." *International Journal of Mass Spectrometry* **279**(2-3): 156-162.
- Devlin, R. B., Ghio, A. J., Kehrl, H., Sanders, G. and Cascio, W. (2003). "Elderly humans exposed to concentrated air pollution particles have decreased heart rate variability." *European Respiratory Journal* **21**(40 suppl): 76s-80s.
- Dewulf, J., Van Langenhove, H. and Wittmann, G. (2002). "Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **21**(9-10): 637-646.
- Dittenhoefer, A. C. and de Pena, R. G. (1978). "A study of production and growth of sulfate particles in plumes from a coal-fired power plant." *Atmospheric Environment (1967)* **12**(1): 297-306.
- Docherty, K. S., Lewandowski, M. and Jimenez, J. L. (2015). "Effect of Vaporizer Temperature on Ambient Non-Refractory Submicron Aerosol Composition and Mass Spectra Measured by the Aerosol Mass Spectrometer." *Aerosol Science and Technology* **49**(7): 485-494.
- Dockery, D. W. (2001). "Epidemiologic evidence of cardiovascular effects of particulate air pollution." *Environmental Health Perspectives* **109**(Suppl 4): 483-486.

- Dockery, D. W., Speizer, F. E., Stram, D. O., Ware, J. H., Spengler, J. D. and Ferris, B. G. (1989). "Effects of Inhalable Particles on Respiratory Health of Children." American Review of Respiratory Disease **139**(3): 587-594.
- Dotan, I., Albritton, D. L., Lindinger, W. and Pahl, M. (1976). "Mobilities of CO₂⁺, N₂H⁺, H₃O⁺, H₃O⁺·H₂O, and H₃O⁺·(H₂O)₂ ions in N₂." The Journal of Chemical Physics **65**(11): 5028-5030.
- Draxler, R., Stunder, B., Rolph, G., Stein, A. and Taylor, A. (2014). Hysplit4 user's guide Version 4. http://www.arl.noaa.gov/documents/reports/hysplit_user_guide.pdf.
- DREAL (2012). Industrie au regard de l'environnement, Direction régionale de l'environnement de l'aménagement et du logement Nord-Pas-de-Calais: 11-25.
- Du, W., Sun, Y. L., Xu, Y. S., Jiang, Q., Wang, Q. Q., Yang, W., Wang, F., Bai, Z. P., Zhao, X. D. and Yang, Y. C. (2015). "Chemical characterization of submicron aerosol and particle growth events at a national background site (3295 m a.s.l.) on the Tibetan Plateau." Atmos. Chem. Phys. **15**(18): 10811-10824.
- Duncanu, M. (2012). Réacteur à écoulement pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires par ozonolyse de composés organiques volatils : développement analytique, validation cinétique et ozonolyse d'un composé biogénique. Ph.D thesis, Mines Douai et Université Lille 1.
- Dunkerque-port.(2015). Plan du port de Dunkerque. <http://www.dunkerque-port.fr/fr/presentation/documentation-port-dunkerque/plans-port-dunkerque.html>.
- Dunkerque-port. (2016). "The port of Dunkerque." <http://www.dunkerque-port.fr/>.
- Eatough, D. J., Caka, F. M. and Farber, R. J. (1994). "The Conversion of SO₂ to Sulfate in the Atmosphere." Israel Journal of Chemistry **34**(3-4): 301-314.
- EDGAR (2005). The EDGAR 32FT2000 dataset of NMVOC (Non-Methane Volatile Organic Compounds)http://themasites.pbl.nl/tridion/en/themasites/edgar/emission_data/edgar_32ft2000/precursor-gases/NMVOC.html.
- European Environment Agency (2010). Years of life lost (YOLL) in EEA countries due to PM_{2.5} pollution. European Environment Agency: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/years-of-life-lost-yoll>.
- European Environment Agency (2015). Sector share for emissions of primary PM_{2.5} and PM₁₀ particulate matter: http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/daviz/sector-split-of-emissions-of-4#tab-chart_1.
- Ehn, M., Thornton, J. A., Kleist, E., Sipila, M., Junninen, H., Pullinen, I., Springer, M., Rubach, F., Tillmann, R., Lee, B., Lopez-Hilfiker, F., Andres, S., Acir, I.-H., Rissanen, M., Jokinen, T., Schobesberger, S., Kangasluoma, J., Kontkanen, J., Nieminen, T., Kurten, T., Nielsen, L. B., Jorgensen, S., Kjaergaard, H. G., Canagaratna, M., Maso, M. D., Berndt, T., Petaja, T., Wahner, A., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Wildt, J. and Mentel, T. F. (2014). "A large source of low-volatility secondary organic aerosol." Nature **506**(7489): 476-479.
- Elder, A., Vidyasagar, S. and DeLouise, L. (2009). "Physicochemical factors that affect metal and metal oxide nanoparticle passage across epithelial barriers." Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology **1**(4): 434-450.
- Elminir, H. K. (2005). "Dependence of urban air pollutants on meteorology." Science of The Total Environment **350**(1-3): 225-237.
- Epstein, S. A., Riipinen, I. and Donahue, N. M. (2010). "A Semiempirical Correlation between Enthalpy of Vaporization and Saturation Concentration for Organic Aerosol." Environmental Science & Technology **44**(2): 743-748.
- Feilberg, A., Liu, D., Adamsen, A. P., Hansen, M. J. and Jonassen, K. E. (2010). "Odorant emissions from intensive pig production measured by online proton-transfer-reaction mass spectrometry." Environ Sci Technol **44**(15): 5894-5900.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. (1986). Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques, Wiley.
- Fitzgerald, J. W. (1991). "Marine aerosols: A review." Atmospheric Environment. Part A. General Topics **25**(3-4): 533-545.
- Flossmann, A. I., Hall, W. D. and Pruppacher, H. R. (1985). "A Theoretical Study of the Wet Removal of Atmospheric Pollutants. Part I: The Redistribution of Aerosol Particles Captured through

- Nucleation and Impaction Scavenging by Growing Cloud Drops." Journal of the Atmospheric Sciences **42**(6): 583-606.
- Forstner, H. J. L., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1997). "Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition." Environmental Science & Technology **31**(5): 1345-1358.
- Fridell, E., Steen, E. and Peterson, K. (2008). "Primary particles in ship emissions." Atmospheric Environment **42**(6): 1160-1168.
- Friedli, H., Atlas, E., Stroud, V., Giovanni, L., Campos, T. and Radke, L. (2001). "Volatile organic trace gases emitted from North American wildfires." Global Biogeochem Cycles **15**: 435-452.
- Fröhlich, R., Crenn, V., Setyan, A., Belis, C. A., Canonaco, F., Favez, O., Riffault, V., Slowik, J. G., Aas, W., Aijälä, M., Alastuey, A., Artiñano, B., Bonnaire, N., Bozzetti, C., Bressi, M., Carbone, C., Coz, E., Croteau, P. L., Cubison, M. J., Esser-Gietl, J. K., Green, D. C., Gros, V., Heikkinen, L., Herrmann, H., Jayne, J. T., Lunder, C. R., Minguillón, M. C., Močnik, G., O'Dowd, C. D., Ovadnevaite, J., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Ripoll, A., Sarda-Estève, R., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., Sciare, J. and Prévôt, A. S. H. (2015). "ACTRIS ACSM intercomparison – Part 2: Intercomparison of ME-2 organic source apportionment results from 15 individual, co-located aerosol mass spectrometers." Atmos. Meas. Tech. Discuss. **8**(2): 1559-1613.
- Fuentes, J. D., Lerday, M. and Atkinson, R. (2000). "Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review." Bulletin of the American Meteorological Society **81**(7): 1537-1575.
- Gao, S., Keywood, M., Ng, N. L., Surratt, J., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2004). "Low-Molecular-Weight and Oligomeric Components in Secondary Organic Aerosol from the Ozonolysis of Cycloalkenes and α -Pinene." The Journal of Physical Chemistry A **108**(46): 10147-10164.
- Garçon, G., Dagher, Z., Zerimech, F., Ledoux, F., Courcot, D., Aboukais, A., Puskaric, E. and Shirali, P. (2006). "Dunkerque City air pollution particulate matter-induced cytotoxicity, oxidative stress and inflammation in human epithelial lung cells (L132) in culture." Toxicology in Vitro **20**(4): 519-528.
- Ghan, S. J. and Schwartz, S. E. (2007). "Aerosol Properties and Processes: A Path from Field and Laboratory Measurements to Global Climate Models." Bulletin of the American Meteorological Society **88**(7): 1059-1083.
- Goebbert, D. J. and Wentold, P. G. (2004). "Water dimer proton affinity from the kinetic method: dissociation energy of the water dimer." Eur J Mass Spectrom (Chichester, Eng) **10**(6): 837-846.
- Goldstein, A. H. and Galbally, I. E. (2007). "Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere." Environmental Science & Technology **41**(5): 1514-1521.
- Good, A., Durden, D. A. and Kebarle, P. (1970). "Ion-Molecule Reactions in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Water at Total Pressures 0.5–4 torr. Kinetics of Clustering Reactions Forming $H^+(H_2O)_n$." The Journal of Chemical Physics **52**(1): 212-221.
- Graus, M., Müller, M. and Hansel, A. (2010). "High Resolution PTR-TOF: Quantification and Formula Confirmation of VOC in Real Time." Journal of the American Society for Mass Spectrometry **21**(6): 1037-1044.
- Grosjean, E., Grosjean, D. and Rasmussen, R. A. (1998). "Ambient Concentrations, Sources, Emission Rates, and Photochemical Reactivity of C2–C10 Hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil." Environmental Science & Technology **32**(14): 2061-2069.
- Gryparis, A., Forsberg, B., Katsouyanni, K., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Samoli, E., Medina, S., Anderson, H. R., Niciu, E. M., Wichmann, H. E., Kriz, B., Kosnik, M., Skorkovsky, J., Vonk, J. M. and Dörtbudak, Z. (2004). "Acute Effects of Ozone on Mortality from the "Air Pollution and Health." American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine **170**(10): 1080-1087.
- Guenther, A. (2002). "The contribution of reactive carbon emissions from vegetation to the carbon balance of terrestrial ecosystems." Chemosphere **49**(8): 837-844.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerday, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P. (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **100**(D5): 8873-8892.

- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I. and Geron, C. (2006). "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)." Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **6**(1): 107-173.
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K. and Fall, R. (1993). "Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **98**(D7): 12609-12617.
- Haase, K. B., Keene, W. C., Pszenny, A. A. P., Mayne, H. R., Talbot, R. W. and Sive, B. C. (2012). "Calibration and intercomparison of acetic acid measurements using proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS)." Atmos. Meas. Tech. **5**(11): 2739-2750.
- 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. (2009). "The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues." Atmos. Chem. Phys. **9**(14): 5155-5236.
- Hansel, A., Singer, W., Wisthaler, A., Schwarzmann, M. and Lindinger, W. (1997). "Energy dependencies of the proton transfer reactions $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}$." International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes **167-168**: 697-703.
- Hansen, R. F., Blocquet, M., Schoemaeker, C., Léonardis, T., Locoge, N., Fittschen, C., Hanoune, B., Stevens, P. S., Sinha, V. and Dusanter, S. (2015). "Intercomparison of the comparative reactivity method (CRM) and pump-probe technique for measuring total OH reactivity in an urban environment." Atmos. Meas. Tech. **8**(10): 4243-4264.
- Henry, R. C., Lewis, C. W., Hopke, P. K. and Williamson, H. J. (1984). "Review of receptor model fundamentals." Atmospheric Environment (1967) **18**(8): 1507-1515.
- Heyder, J., Gebhart, J., Rudolf, G., Schiller, C. F. and Stahlhofen, W. (1986). "Deposition of particles in the human respiratory tract in the size range 0.005–15 μm ." Journal of Aerosol Science **17**(5): 811-825.
- Hinds, W. C. (1999). Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles, 2nd Edition.
- Hleis, D., Fernández-Olmo, I., Ledoux, F., Kfoury, A., Courcot, L., Desmonts, T. and Courcot, D. (2013). "Chemical profile identification of fugitive and confined particle emissions from an integrated iron and steelmaking plant." Journal of Hazardous Materials **250-251**: 246-255.
- Hogan, P. and Davis, D. D. (1974). "OH lifetime measurements of several K levels in the $v' = 1$ manifold of the $\text{A } 2\Sigma^+$ electronic state: Excitation via tunable UV laser." Chemical Physics Letters **29**(4): 555-557.
- Hopke, P. K. (2003). "Recent developments in receptor modeling." Journal of Chemometrics **17**(5): 255-265.
- Hsu, S.-A. (1988). Coastal Meteorology, Academic Press.
- Huey, L. G. (2007). "Measurement of trace atmospheric species by chemical ionization mass spectrometry: speciation of reactive nitrogen and future directions." Mass Spectrom Rev **26**(2): 166-184.
- Huff, J., Melnick, R., Solleveld, H., Haseman, J., Powers, M. and Miller, R. (1985). "Multiple organ carcinogenicity of 1,3-butadiene in B6C3F1 mice after 60 weeks of inhalation exposure." Science **227**(4686): 548-549.
- Huffman, J. A., Jayne, J. T., Drewnick, F., Aiken, A. C., Onasch, T., Worsnop, D. R. and Jimenez, J. L. (2005). "Design, Modeling, Optimization, and Experimental Tests of a Particle Beam Width Probe for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer." Aerosol Science and Technology **39**(12): 1143-1163.
- Hunter, E. P. L. and Lias, S. G. (1998). "Evaluated Gas Phase Basicities and Proton Affinities of Molecules: An Update." Journal of Physical and Chemical Reference Data **27**(3): 413-656.
- Ilyinskaya, E., Oppenheimer, C., Mather, T. A., Martin, R. S. and Kyle, P. R. (2010). "Size-resolved chemical composition of aerosol emitted by Erebus volcano, Antarctica." Geochemistry, Geophysics, Geosystems **11**(3).
- IONICON (2013). Gas calibration unit (GCU) product factsheet.
Austria: http://www.ionicon.com/sites/default/files/uploads/doc/flyer_2013_IONICON_gcu.pdf.

- ISO16000-6 (2011). Air intérieur -- Partie 6: Dosage des composés organiques volatils dans l'air intérieur des locaux et chambres d'essai par échantillonnage actif sur le sorbant Tenax TA, désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse utilisant MS ou MS-FID.
- Jacob, D. J., Field, B. D., Jin, E. M., Bey, I., Li, Q., Logan, J. A., Yantosca, R. M. and Singh, H. B. (2002). "Atmospheric budget of acetone." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **107**(D10): ACH 5-1-ACH 5-17.
- Jacob, D. J. and Hoffmann, M. R. (1983). "A dynamic model for the production of H⁺ NO₃⁻, and SO₄²⁻ in urban fog." Journal of Geophysical Research: Oceans **88**(C11): 6611-6621.
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E. and Worsnop, D. R. (2000). "Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles." Aerosol Science and Technology **33**(1-2): 49-70.
- Jenkin, M. E. and Clemitshaw, K. C. (2000). "Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer." Atmospheric Environment **34**(16): 2499-2527.
- Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Cooke, W. F., Sheridan, P. J. and Cachier, H. (1994). "Volatility of elemental carbon." Geophysical Research Letters **21**(16): 1719-1722.
- Ji, J. H., Bae, G. N. and Hwang, J. (2004). "Characteristics of aerosol charge neutralizers for highly charged particles." Journal of Aerosol Science **35**(11): 1347-1358.
- 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. (2009). "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere." Science **326**(5959): 1525-1529.
- 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. (2003). "Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **108**(D7).
- Jobson, B. T. and McCoskey, J. K. (2010). "Sample drying to improve HCHO measurements by PTR-MS instruments: laboratory and field measurements." Atmos. Chem. Phys. **10**(4): 1821-1835.
- Jordan, A., Haidacher, S., Hanel, G., Hartungen, E., Märk, L., Seehauser, H., Schottkowsky, R., Sulzer, P. and Märk, T. D. (2009). "A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS)." International Journal of Mass Spectrometry **286**(2-3): 122-128.
- 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. (2005). "Organic aerosol and global climate modelling: a review." Atmos. Chem. Phys. **5**(4): 1053-1123.
- Kelly, F. J. and Fussell, J. C. (2012). "Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter." Atmospheric Environment **60**: 504-526.
- Kesselmeier, J., Ciccioli, P., Kuhn, U. and al., e. (2002). "Volatile organic compound emissions in relation to plant carbon fixation and the terrestrial carbon budget." Global Biogeochemical Cycles **16**(4): 1126.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M. (1999). "Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology." Journal of Atmospheric Chemistry **33**(1): 23-88.
- Khoder, M. I. (2002). "Atmospheric conversion of sulfur dioxide to particulate sulfate and nitrogen dioxide to particulate nitrate and gaseous nitric acid in an urban area." Chemosphere **49**(6): 675-684.

- Kim, S., Karl, T., Guenther, A., Tyndall, G., Orlando, J., Harley, P., Rasmussen, R. and Apel, E. (2010). "Emissions and ambient distributions of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) in a ponderosa pine ecosystem: interpretation of PTR-MS mass spectra." *Atmos. Chem. Phys.* **10**(4): 1759-1771.
- Kimmel, J. (2006). Digital Thresholding, MCP Gain, etc. AMS users' meeting, Univ. of Colorado - Boulder.
- Kleinman, L. I., Springston, S. R., Daum, P. H., Lee, Y. N., Nunnermacker, L. J., Senum, G. I., Wang, J., Weinstein-Lloyd, J., Alexander, M. L., Hubbe, J., Ortega, J., Canagaratna, M. R. and Jayne, J. (2008). "The time evolution of aerosol composition over the Mexico City plateau." *Atmos. Chem. Phys.* **8**(6): 1559-1575.
- Koppmann, R. (2007). Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Blackwell Publishing.
- Koppmann, R., von Czapiewski, K. and Reid, J. S. (2005). "A review of biomass burning emissions, part I: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **5**(5): 10455-10516.
- KORE (2012). Unipolar vertical PTR TOF-MS user Guide. Kore Technology. United Kingdom.
- Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2006). "Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation." *Environmental Science & Technology* **40**(6): 1869-1877.
- Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H. (2008). "Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere." *Atmospheric Environment* **42**(16): 3593-3624.
- Lamaison, L. (2006). Caractérisation des particules atmosphériques et identification de leurs sources dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle. Ph.D thesis, Université Lille 1
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C. and Prévôt, A. S. H. (2007). "Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra." *Atmos. Chem. Phys.* **7**(6): 1503-1522.
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Szidat, S., Wehrli, M. N., Wacker, L., Weimer, S., Caseiro, A., Puxbaum, H. and Prevot, A. S. H. (2008). "Source Attribution of Submicron Organic Aerosols during Wintertime Inversions by Advanced Factor Analysis of Aerosol Mass Spectra." *Environmental Science & Technology* **42**(1): 214-220.
- Lau, Y. K., Ikuta, S. and Kebarle, P. (1982). "Thermodynamics and kinetics of the gas-phase reactions $H_3O^+(H_2O)_n-1 + water = H_3O^+(H_2O)_n$." *Journal of the American Chemical Society* **104**(6): 1462-1469.
- Lelieveld, J. O. S., Crutzen, P. J. and Dentener, F. J. (1998). "Changing concentration, lifetime and climate forcing of atmospheric methane." *Tellus B* **50**(2): 128-150.
- Leroy, C. (2008). Analyse dynamique de la pollution de l'air dans la troposphère. Doctorat en Physique, L'université du Littoral Côte d'Opale.
- Lewis, C. W., Norris, G. A., Conner, T. L. and Henry, R. C. (2003). "Source Apportionment of Phoenix PM_{2.5} Aerosol with the Unmix Receptor Model." *Journal of the Air & Waste Management Association* **53**(3): 325-338.
- Liao, L., Dal Maso, M., Mogensen, D., Roldin, P., Rusanen, A., Kerminen, V. M., Mentel, T. F., Wildt, J., Kleist, E., Kiendler-Scharr, A., Tillmann, R., Ehn, M., Kulmala, M. and Boy, M. (2014). "Modelling the contribution of biogenic VOCs to new particle formation in the Jülich plant atmosphere chamber." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **14**(20): 27973-28018.
- Lim, Y. B. and Ziemann, P. J. (2005). "Products and Mechanism of Secondary Organic Aerosol Formation from Reactions of n-Alkanes with OH Radicals in the Presence of NO_x." *Environmental Science & Technology* **39**(23): 9229-9236.
- Lindinger, W., Hansel, A. and Jordan, A. (1998). "On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research." *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **173**(3): 191-241.
- Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B. and McMurry, P. H. (1995). "Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions." *Aerosol Science and Technology* **22**(3): 314-324.

- Liu, P. S. K., Deng, R., Smith, K. A., Williams, L. R., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R., Moore, K., Onasch, T. B., Worsnop, D. R. and Deshler, T. (2007). "Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer." *Aerosol Science and Technology* **41**(8): 721-733.
- Lun, X., Takami, A., Miyoshi, T. and Hatakeyama, S. (2009). "Characteristic of organic aerosol in a remote area of Okinawa Island." *Journal of Environmental Sciences* **21**(10): 1371-1377.
- Main, D. M. and Hogan, T. J. (1983). "Health Effects of Low-Level Exposure to Formaldehyde." *Journal of Occupational and Environmental Medicine* **25**(12): 896-900.
- Matsumoto, K. and Tanaka, H. (1996). "Formation and dissociation of atmospheric particulate nitrate and chloride: An approach based on phase equilibrium." *Atmospheric Environment* **30**(4): 639-648.
- Matthew, B. M., Middlebrook, A. M. and Onasch, T. B. (2008). "Collection Efficiencies in an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer as a Function of Particle Phase for Laboratory Generated Aerosols." *Aerosol Science and Technology* **42**(11): 884-898.
- Mazzarella, G., Esposito, V., Bianco, A., Ferraraccio, F., Prati, M. V., Lucariello, A., Manente, L., Mezzogiorno, A. and De Luca, A. (2012). "Inflammatory effects on human lung epithelial cells after exposure to diesel exhaust micron sub particles (PM1.0) and pollen allergens." *Environmental Pollution* **161**: 64-69.
- Mbengue, S., Alleman, L. Y. and Flament, P. (2014). "Size-distributed metallic elements in submicronic and ultrafine atmospheric particles from urban and industrial areas in northern France." *Atmospheric Research* **135–136**(0): 35-47.
- McCulloch, A., Aucott, M. L., Benkovitz, C. M., Graedel, T. E., Kleiman, G., Midgley, P. M. and Li, Y.-F. (1999). "Global emissions of hydrogen chloride and chloromethane from coal combustion, incineration and industrial activities: Reactive Chlorine Emissions Inventory." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **104**(D7): 8391-8403.
- McNider, R. T., Moran, M. D. and Pielke, R. A. (1988). "Influence of diurnal and inertial boundary-layer oscillations on long-range dispersion." *Atmospheric Environment* (1967) **22**(11): 2445-2462.
- Melnick, R. L. and Kohn, M. C. (1995). "Mechanistic data indicate that 1,3-butadiene is a human carcinogen." *Carcinogenesis* **16**(2): 157-163.
- Michoud, V., Hansen, R. F., Locoge, N., Stevens, P. S. and Dusanter, S. (2015). "Detailed characterizations of the new Mines Douai comparative reactivity method instrument via laboratory experiments and modeling." *Atmos. Meas. Tech.* **8**(8): 3537-3553.
- Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L. and Canagaratna, M. R. (2011). "Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data." *Aerosol Science and Technology* **46**(3): 258-271.
- Midey, A. J., Arnold, S. T. and Viggiano, A. A. (2000). "Reactions of H₃O+(H₂O)_n with Formaldehyde and Acetaldehyde." *The Journal of Physical Chemistry A* **104**(12): 2706-2709.
- Miller, D. J., Sun, K., Zondlo, M. A., Kanter, D., Dubovik, O., Welton, E. J., Winker, D. M. and Ginoux, P. (2011). "Assessing boreal forest fire smoke aerosol impacts on U.S. air quality: A case study using multiple data sets." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **116**(D22).
- Miller, S. T. K., Keim, B. D., Talbot, R. W. and Mao, H. (2003). "Sea breeze: Structure, forecasting, and impacts." *Reviews of Geophysics* **41**(3).
- Minguillón, M. C., Ripoll, A., Pérez, N., Prévôt, A. S. H., Canonaco, F., Querol, X. and Alastuey, A. (2015). "Chemical characterization of submicron regional background aerosols in the Western Mediterranean using an Aerosol Chemical Speciation Monitor." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **15**(1): 965-1000.
- Mohr, C., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Slowik, J. G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J. L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H. (2012). "Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data." *Atmos. Chem. Phys.* **12**(4): 1649-1665.
- Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M. and Jimenez, J. L. (2009). "Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass

- Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations." Environmental Science & Technology **43**(7): 2443-2449.
- Moldanová, J., Fridell, E., Popovicheva, O., Demirdjian, B., Tishkova, V., Faccineto, A. and Focsa, C. (2009). "Characterisation of particulate matter and gaseous emissions from a large ship diesel engine." Atmospheric Environment **43**(16): 2632-2641.
- Monin, A. S. and Obukhov, A. (1954). "Basic laws of turbulent mixing in the surface layer of the atmosphere." Contrib. Geophys. Inst. Acad. Sci. USSR **151**: 163-187.
- Morgan, K. T. (1997). "Review Article: A Brief Review of Formaldehyde Carcinogenesis in Relation to Rat Nasal Pathology and Human Health Risk Assessment." Toxicologic Pathology **25**(3): 291-305.
- Naik, V., Voulgarakis, A., Fiore, A. M., Horowitz, L. W., Lamarque, J. F., Lin, M., Prather, M. J., Young, P. J., Bergmann, D., Cameron-Smith, P. J., Cionni, I., Collins, W. J., Dalsøren, S. B., Doherty, R., Eyring, V., Faluvegi, G., Folberth, G. A., Josse, B., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., van Noije, T. P. C., Plummer, D. A., Righi, M., Rumbold, S. T., Skeie, R., Shindell, D. T., Stevenson, D. S., Strode, S., Sudo, K., Szopa, S. and Zeng, G. (2013). "Preindustrial to present-day changes in tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime from the Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP)." Atmos. Chem. Phys. **13**(10): 5277-5298.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Ulbrich, I. M. and Worsnop, D. R. (2011a). "Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data." Environmental Science & Technology **45**(3): 910-916.
- 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. (2010). "Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry." Atmos. Chem. Phys. **10**(10): 4625-4641.
- Ng, N. L., Herndon, S. C., Trimborn, A., Canagaratna, M. R., Croteau, P. L., Onasch, T. B., Sueper, D., Worsnop, D. R., Zhang, Q., Sun, Y. L. and Jayne, J. T. (2011b). "An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol." Aerosol Science and Technology **45**(7): 780-794.
- Ng, N. L., Kroll, J. H., Chan, A. W. H., Chhabra, P. S., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2007). "Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene." Atmos. Chem. Phys. **7**(14): 3909-3922.
- Niyogi, D., Chang, H.-I., Saxena, V. K., Holt, T., Alapaty, K., Booker, F., Chen, F., Davis, K. J., Holben, B., Matsui, T., Meyers, T., Oechel, W. C., Pielke, R. A., Wells, R., Wilson, K. and Xue, Y. (2004). "Direct observations of the effects of aerosol loading on net ecosystem CO₂ exchanges over different landscapes." Geophysical Research Letters **31**(20): L20506.
- NPdC (2009). Carte administrative du Nord - Pas de Calais
<http://sigale.nordpasdecalais.fr/CARTOTHEQUE/theme.asp>.
- Obukhov, A. M. (1971). "Turbulence in an atmosphere with a non-uniform temperature." Boundary-Layer Meteorology **2**(1): 7-29.
- Oeder, S., Kanashova, T., Sippula, O., Sapcariu, S. C., Streibel, T., Arteaga-Salas, J. M., Passig, J., Dilger, M., Paur, H.-R., Schlager, C., Mülhopt, S., Diabaté, S., Weiss, C., Stengel, B., Rabe, R., Harndorf, H., Torvela, T., Jokiniemi, J. K., Hirvonen, M.-R., Schmidt-Weber, C., Traidl-Hoffmann, C., Bérubé, K. A., Wlodarczyk, A. J., Prytherch, Z., Michalke, B., Krebs, T., Prévôt, A. S. H., Kelbg, M., Tiggesbäumker, J., Karg, E., Jakobi, G., Scholtes, S., Schnelle-Kreis, J., Lintelmann, J., Matuschek, G., Sklorz, M., Klingbeil, S., Orasche, J., Richthammer, P., Müller, L., Elsasser, M., Reda, A., Gröger, T., Weggler, B., Schwemer, T., Czech, H., Rüger, C. P., Abbaszade, G., Radischat, C., Hiller, K., Buters, J. T. M., Dittmar, G. and Zimmermann, R. (2015). "Particulate Matter from Both Heavy Fuel Oil and Diesel Fuel Shipping Emissions Show Strong Biological Effects on Human Lung Cells at Realistic and Comparable In Vitro Exposure Conditions." PLoS ONE **10**(6): e0126536.
- OMS (1989). "Indoor air quality: organic pollutants. Report on a WHO (World Health Organization) meeting." EURO Rep Stud(111): 1-70.

- OMS (2002). The world health report 2002 - Reducing Risks, Promoting Healthy Life. Geneva: http://www.who.int/whr/2002/en/whr2002_en.pdf?ua=2001.
- OMS (2014) "7 million premature deaths annually linked to air pollution." Geneva, <http://www.who.int/mediacentre/news/releases/2014/air-pollution/fr/index.html>.
- Orlanski, I. (1975). "A rational subdivision of scales for atmospheric processes." Bulletin of the American Meteorological Society **56**(5): 527-530.
- Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Canagaratna, M., Berresheim, H., Bialek, J., Martucci, G., Worsnop, D. R. and O'Dowd, C. (2012). "On the effect of wind speed on submicron sea salt mass concentrations and source fluxes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **117**(D16): n/a-n/a.
- Owen, S. M., Harley, P., Guenther, A. and Hewitt, C. N. (2002). "Light dependency of VOC emissions from selected Mediterranean plant species." Atmospheric Environment **36**(19): 3147-3159.
- Paatero, P. (1997). "Least squares formulation of robust non-negative factor analysis." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **37**(1): 23-35.
- Paatero, P. and Hopke, P. K. (2002). "Utilizing wind direction and wind speed as independent variables in multilinear receptor modeling studies." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **60**(1-2): 25-41.
- Paatero, P. and Hopke, P. K. (2009). "Rotational tools for factor analytic models." Journal of Chemometrics **23**(2): 91-100.
- Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X.-H. and Ramadan, Z. (2002). "Understanding and controlling rotations in factor analytic models." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **60**(1-2): 253-264.
- Paatero, P. and Tapper, U. (1993). "Analysis of different modes of factor analysis as least squares fit problems." Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems **18**(2): 183-194.
- Paatero, P. and Tapper, U. (1994). "Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values." Environmetrics **5**(2): 111-126.
- Pankow, J. F., Luo, W., Isabelle, L. M., Bender, D. A. and Baker, R. J. (1998). "Determination of a Wide Range of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Multisorbent Adsorption/Thermal Desorption and Gas Chromatography/Mass Spectrometry." Analytical Chemistry **70**(24): 5213-5221.
- Park, S. S., Hansen, A. D. A. and Cho, S. Y. (2010). "Measurement of real time black carbon for investigating spot loading effects of Aethalometer data." Atmospheric Environment **44**(11): 1449-1455.
- Parworth, C., Fast, J., Mei, F., Shippert, T., Sivaraman, C., Tilp, A., Watson, T. and Zhang, Q. (2015). "Long-term measurements of submicrometer aerosol chemistry at the Southern Great Plains (SGP) using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)." Atmospheric Environment **106**: 43-55.
- Pascal, M., de Crouy Chanel, P., Corso, M., Medina, S., Wagner, V. and Gorla, S. (2016). Impacts de l'exposition chronique aux particules fines sur la mortalité en France continentale et analyse des gains en santé de plusieurs scénarios de réduction de la pollution atmosphérique. Saint-Maurice, Santé publique France.
- Pasquill, F. (1961). "The Estimation of the Dispersion of Wind borne Material." Meteorol. Mag. **90**: 33-49.
- Pasquill, F. and Smith, F. B. (1983). Atmospheric diffusion, E. Horwood.
- Paustenbach, D. J., Bass, R. D. and Price, P. (1993). "Benzene toxicity and risk assessment, 1972-1992: implications for future regulation." Environmental Health Perspectives **101**(Suppl 6): 177-200.
- Pérez, N., Pey, J., Querol, X., Alastuey, A., López, J. M. and Viana, M. (2008). "Partitioning of major and trace components in PM₁₀-PM_{2.5}-PM₁ at an urban site in Southern Europe." Atmospheric Environment **42**(8): 1677-1691.
- Petit, J. E., Favez, O., Sciare, J., Canonaco, F., Croteau, P., Močnik, G., Jayne, J., Worsnop, D. and Leoz-Garziandia, E. (2014). "Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by Double Positive Matrix Factorization (PMF₂) using Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and multi-wavelength Aethalometer." Atmos. Chem. Phys. Discuss. **14**(10): 14159-14199.

- Petit, J. E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Močnik, G., Dupont, J. C., Haefelin, M. and Leoz-Garziandia, E. (2015). "Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer." *Atmos. Chem. Phys.* **15**(6): 2985-3005.
- Petzold, A., Kopp, C. and Niessner, R. (1997). "The dependence of the specific attenuation cross-section on black carbon mass fraction and particle size." *Atmospheric Environment* **31**(5): 661-672.
- Pham, M., Müller, J. F., Brasseur, G. P., Granier, C. and Mégie, G. (1995). "A three-dimensional study of the tropospheric sulfur cycle." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **100**(D12): 26061-26092.
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J. and et al. (2002). "Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution." *JAMA* **287**(9): 1132-1141.
- Pope, C. A., Burnett, R. T., Thurston, G. D., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D. and Godleski, J. J. (2004). "Cardiovascular Mortality and Long-Term Exposure to Particulate Air Pollution: Epidemiological Evidence of General Pathophysiological Pathways of Disease." *Circulation* **109**(1): 71-77.
- Pope, C. A. and Dockery, D. W. (1992). "Acute Health Effects of PM10 Pollution on Symptomatic and Asymptomatic Children." *American Review of Respiratory Disease* **145**(5): 1123-1128.
- Pope, C. A., Ezzati, M. and Dockery, D. W. (2009). "Fine-Particulate Air Pollution and Life Expectancy in the United States." *New England Journal of Medicine* **360**(4): 376-386.
- Presto, A. A., Miracolo, M. A., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Robinson, A. L. and Donahue, N. M. (2009). "Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Potential Source of Ambient Oxidized Organic Aerosol." *Environmental Science & Technology* **43**(13): 4744-4749.
- 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. t., Tørseth, K. and Wiedensohler, A. (2004). "A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe." *Atmospheric Environment* **38**(16): 2579-2595.
- Quan, J., Gao, Y., Zhang, Q., Tie, X., Cao, J., Han, S., Meng, J., Chen, P. and Zhao, D. (2013). "Evolution of planetary boundary layer under different weather conditions, and its impact on aerosol concentrations." *Particuology* **11**(1): 34-40.
- Quinn, P. K., Bates, T. S., Coffman, D., Onasch, T. B., Worsnop, D., Baynard, T., de Gouw, J. A., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Williams, E., Roberts, J. M., Lerner, B., Stohl, A., Pettersson, A. and Lovejoy, E. R. (2006). "Impacts of sources and aging on submicrometer aerosol properties in the marine boundary layer across the Gulf of Maine." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **111**(D23).
- R. W. Clarke, P. J. Catalano, P. Koutralis, G. G. Murthy, C. Sioutas, J. Paulauskis, B. Coull, S. Ferguson, and J. J. Godleski (1999). "Urban air particulate inhalation alters pulmonary function and induces pulmonary inflammation in a rodent model of chronic bronchitis." *Inhalation Toxicology* **11**(8): 637-656.
- Ragosta, M., Caggiano, R., D'Emilio, M., Sabia, S., Trippetta, S. and Macchiato, M. (2006). "PM10 and heavy metal measurements in an industrial area of southern Italy." *Atmospheric Research* **81**(4): 304-319.
- Ramgolam, K., Favez, O., Cachier, H., Gaudichet, A., Marano, F., Martinon, L. and Baeza-Squiban, A. (2009). "Size-partitioning of an urban aerosol to identify particle determinants involved in the proinflammatory response induced in airway epithelial cells." *Part Fibre Toxicol* **6**: 10.
- Randerson, J. T., Liu, H., Flanner, M. G., Chambers, S. D., Jin, Y., Hess, P. G., Pfister, G., Mack, M. C., Treseder, K. K., Welp, L. R., Chapin, F. S., Harden, J. W., Goulden, M. L., Lyons, E., Neff, J. C., Schuur, E. A. G. and Zender, C. S. (2006). "The Impact of Boreal Forest Fire on Climate Warming." *Science* **314**(5802): 1130-1132.
- Ravishankara, A. R. and Lovejoy, E. R. (1994). "Atmospheric lifetime, its application and its determination: CFC-substitutes as a case study." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **90**(15): 2159-2169.

- Reff, A., Eberly, S. I. and Bhave, P. V. (2007). "Receptor Modeling of Ambient Particulate Matter Data Using Positive Matrix Factorization: Review of Existing Methods." Journal of the Air & Waste Management Association **57**(2): 146-154.
- Renoux, A. and Boulaud, D. (1998). Les aérosols: physique et métrologie, Tec & Doc Lavoisier.
- Riffault, V., Arndt, J., Marris, H., Mbengue, S., Setyan, A., Alleman, L. Y., Deboudt, K., Flament, P., Augustin, P., Delbarre, H. and Wenger, J. (2015). "Fine and Ultrafine Particles in the Vicinity of Industrial Activities: A Review." Critical Reviews in Environmental Science and Technology: 1-52.
- Rigby, M., Prinn, R. G., O'Doherty, S., Montzka, S. A., McCulloch, A., Harth, C. M., Mühle, J., Salameh, P. K., Weiss, R. F., Young, D., Simmonds, P. G., Hall, B. D., Dutton, G. S., Nance, D., Mondeel, D. J., Elkins, J. W., Krummel, P. B., Steele, L. P. and Fraser, P. J. (2013). "Re-evaluation of the lifetimes of the major CFCs and CH₃CCl₃ using atmospheric trends." Atmos. Chem. Phys. **13**(5): 2691-2702.
- Rimet-Planchon, J., Perdrix, E., Sobanska, S. and Brémard, C. (2008). "PM₁₀ air quality variations in an urbanized and industrialized harbor." Atmospheric Environment **42**(31): 7274-7283.
- Ripoll, A., Minguillón, M. C., Pey, J., Jimenez, J. L., Day, D. A., Sosedova, Y., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Querol, X. and Alastuey, A. (2015). "Long-term real-time chemical characterization of submicron aerosols at Montsec (southern Pyrenees, 1570 m a.s.l.)." Atmos. Chem. Phys. **15**(6): 2935-2951.
- Rivellini, L.-H., Chiapello, I., Tison, E., Goloub, P., Fourmentin, M., Diallo, A., N'Diaye, T., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H. and Riffault, V. (in preparation). "Chemical characterization and source apportionment of submicron aerosols measured in M'Bour, Senegal during spring 2015."
- 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. (2007). "Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging." Science **315**(5816): 1259-1262.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1991). "Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations." Environmental Science & Technology **25**(6): 1112-1125.
- Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1993). "Sources of fine organic aerosol. 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks." Environmental Science & Technology **27**(4): 636-651.
- Roukos, J., Riffault, V., Locoge, N. and Plaisance, H. (2009). "VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations." Environmental Pollution **157**(11): 3001-3009.
- Rowell, E. and Rossman, J. (2015) "Highlighting Air Pollution Low Points." <http://www.worldsciencefestival.com/2015/10/highlighting-air-pollution-low-points-2/>.
- Salcedo, D., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Dzepina, K., Huffman, J. A., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Kolb, C. E., Weimer, S., Drewnick, F., Allan, J. D., Delia, A. E. and Jimenez, J. L. (2007). "Technical Note: Use of a beam width probe in an Aerosol Mass Spectrometer to monitor particle collection efficiency in the field." Atmos. Chem. Phys. **7**(2): 549-556.
- Salthammer, T. (2014). "Very volatile organic compounds: an understudied class of indoor air pollutants." Indoor Air.
- Sanhueza, E., Holzinger, R., Kleiss, B., Donoso, L. and Crutzen, P. J. (2004). "New insights in the global cycle of acetonitrile: release from the ocean and dry deposition in the tropical savanna of Venezuela." Atmos. Chem. Phys. **4**(1): 275-280.
- Savitz, D. A. and Andrews, K. W. (1997). "Review of epidemiologic evidence on benzene and lymphatic and hematopoietic cancers." American Journal of Industrial Medicine **31**(3): 287-295.
- Saxena, P. and Seigneur, C. (1986). "The Extent of Nonlinearity in the Atmospheric Chemistry of Sulfate Formation." Journal of the Air Pollution Control Association **36**(10): 1151-1154.
- Schaap, M., Spindler, G., Schulz, M., Acker, K., Maenhaut, W., Berner, A., Wieprecht, W., Streit, N., Müller, K., Brüggemann, E., Chi, X., Putaud, J. P., Hitzemberger, R., Puxbaum, H., Baltensperger, U. and ten Brink, H. (2004). "Artefacts in the sampling of nitrate studied in the "INTERCOMP" campaigns of EUROTRAC-AEROSOL." Atmospheric Environment **38**(38): 6487-6496.

- Schlag, P., Kiendler-Scharr, A., Blom, M. J., Canonaco, F., Henzing, J. S., Moerman, M. M., Prévôt, A. S. H. and Holzinger, R. (2015). "Aerosol source apportionment from 1 year measurements at the CESAR tower at Cabauw, NL." *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2015**: 35117-35155.
- Schröder, F. P., Kärcher, B., Petzold, A., Baumann, R., Busen, R., Hoell, C. and Schumann, U. (1998). "Ultrafine aerosol particles in aircraft plumes: In situ observations." *Geophysical Research Letters* **25**(15): 2789-2792.
- Schwartz, S. E. (1987). Aqueous-Phase Reactions in Clouds. *The Chemistry of Acid Rain*, American Chemical Society. **349**: 93-108.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1998). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, Wiley.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change, 2nd Edition*. New York, John Wiley & Sons, Inc.
- Sheehan, P. E. and Bowman, F. M. (2001). "Estimated Effects of Temperature on Secondary Organic Aerosol Concentrations." *Environmental Science & Technology* **35**(11): 2129-2135.
- Simon, V., Luchetta, L. and Torres, L. (2001). "Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem." *Atmospheric Environment* **35, Supplement 1**: S115-S126.
- 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. (1999). "Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles." *Atmospheric Environment* **33**(2): 173-182.
- Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreira, 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. (1999). "Inventorying emissions from nature in Europe." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **104**(D7): 8113-8152.
- Sin, D. W., Wong, Y. C., Sham, W. C. and Wang, D. (2001). "Development of an analytical technique and stability evaluation of 143 C3-C12 volatile organic compounds in Summa canisters by gas chromatography-mass spectrometry." *Analyst* **126**(3): 310-321.
- Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrou, T., Müller, J. F., Kuhn, U., Stefani, P. and Knorr, W. (2014). "Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years." *Atmos. Chem. Phys.* **14**(17): 9317-9341.
- Singh, H. B., Tabazadeh, A., Evans, M. J., Field, B. D., Jacob, D. J., Sachse, G., Crawford, J. H., Shetter, R. and Brune, W. H. (2003). "Oxygenated volatile organic chemicals in the oceans: Inferences and implications based on atmospheric observations and air-sea exchange models." *Geophysical Research Letters* **30**(16).
- Sinha, V., Williams, J., Crowley, J. N. and Lelieveld, J. (2008). "The Comparative Reactivity Method – a new tool to measure total OH Reactivity in ambient air." *Atmos. Chem. Phys.* **8**(8): 2213-2227.
- Sippula, O., Stengel, B., Sklorz, M., Streibel, T., Rabe, R., Orasche, J., Lintelmann, J., Michalke, B., Abbaszade, G., Radischat, C., Gröger, T., Schnelle-Kreis, J., Harndorf, H. and Zimmermann, R. (2014). "Particle Emissions from a Marine Engine: Chemical Composition and Aromatic Emission Profiles under Various Operating Conditions." *Environmental Science & Technology* **48**(19): 11721-11729.
- Steinbacher, M., Dommen, J., Ammann, C., Spirig, C., Neftel, A. and Prevot, A. S. H. (2004). "Performance characteristics of a proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS) derived from laboratory and field measurements." *International Journal of Mass Spectrometry* **239**(2-3): 117-128.
- Stevens, R. G., Pierce, J. R., Brock, C. A., Reed, M. K., Crawford, J. H., Holloway, J. S., Ryerson, T. B., Huey, L. G. and Nowak, J. B. (2012). "Nucleation and growth of sulfate aerosol in coal-fired power plant plumes: sensitivity to background aerosol and meteorology." *Atmos. Chem. Phys.* **12**(1): 189-206.
- Stockwell, W. R. and Calvert, J. G. (1983). "The mechanism of the HO-SO₂ reaction." *Atmospheric Environment* (1967) **17**(11): 2231-2235.
- Stull, R. B. (1988). *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, Springer Netherlands.
- Sun, C., Lee, B. P., Huang, D., Jie Li, Y., Schurman, M. I., Louie, P. K. K., Luk, C. and Chan, C. K. (2016). "Continuous measurements at the urban roadside in an Asian megacity by Aerosol

- Chemical Speciation Monitor (ACSM): particulate matter characteristics during fall and winter seasons in Hong Kong." *Atmos. Chem. Phys.* **16**(3): 1713-1728.
- Sun, Y., Wang, Z., Dong, H., Yang, T., Li, J., Pan, X., Chen, P. and Jayne, J. T. (2012a). "Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor." *Atmospheric Environment* **51**: 250-259.
- Sun, Y., Wang, Z., Fu, P., Jiang, Q., Yang, T., Li, J. and Ge, X. (2013). "The impact of relative humidity on aerosol composition and evolution processes during wintertime in Beijing, China." *Atmospheric Environment* **77**: 927-934.
- Sun, Y. L., Zhang, Q., Schwab, J. J., Demerjian, K. L., Chen, W. N., Bae, M. S., Hung, H. M., Hogrefe, O., Frank, B., Rattigan, O. V. and Lin, Y. C. (2011). "Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer." *Atmos. Chem. Phys.* **11**(4): 1581-1602.
- Sun, Y. L., Zhang, Q., Schwab, J. J., Yang, T., Ng, N. L. and Demerjian, K. L. (2012b). "Factor analysis of combined organic and inorganic aerosol mass spectra from high resolution aerosol mass spectrometer measurements." *Atmos. Chem. Phys.* **12**(18): 8537-8551.
- Sunyer, J., Schwartz, J., Tobías, A., Macfarlane, D., Garcia, J. and Antó, J. M. (2000). "Patients with Chronic Obstructive Pulmonary Disease Are at Increased Risk of Death Associated with Urban Particle Air Pollution: A Case-Crossover Analysis." *American Journal of Epidemiology* **151**(1): 50-56.
- Swaen, G. M. and Meijers, J. M. (1989). "Risk assessment of leukaemia and occupational exposure to benzene." *British Journal of Industrial Medicine* **46**(12): 826-830.
- Tafuro, A. M., Barnaba, F., De Tomasi, F., Perrone, M. R. and Gobbi, G. P. (2006). "Saharan dust particle properties over the central Mediterranean." *Atmospheric Research* **81**(1): 67-93.
- Taipale, R., Ruuskanen, T. M., Rinne, J., Kajos, M. K., Hakola, H., Pohja, T. and Kulmala, M. (2008). "Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS - measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods." *Atmos. Chem. Phys.* **8**(22): 6681-6698.
- Taiwo, A. M., Harrison, R. M., Beddows, D. C. S. and Shi, Z. (2014a). "Source apportionment of single particles sampled at the industrially polluted town of Port Talbot, United Kingdom by ATOFMS." *Atmospheric Environment* **97**: 155-165.
- Taiwo, A. M., Harrison, R. M. and Shi, Z. (2014b). "A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter." *Atmospheric Environment* **97**(0): 109-120.
- Takahama, S., Johnson, A., Guzman Morales, J., Russell, L. M., Duran, R., Rodriguez, G., Zheng, J., Zhang, R., Toom-Sauntry, D. and Leaitch, W. R. (2013). "Submicron organic aerosol in Tijuana, Mexico, from local and Southern California sources during the CalMex campaign." *Atmospheric Environment* **70**: 500-512.
- Takekawa, H., Minoura, H. and Yamazaki, S. (2003). "Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons." *Atmospheric Environment* **37**(24): 3413-3424.
- Tang, A., Zhuang, G., Wang, Y., Yuan, H. and Sun, Y. (2005). "The chemistry of precipitation and its relation to aerosol in Beijing." *Atmospheric Environment* **39**(19): 3397-3406.
- Tani, A., Hayward, S., Hansel, A. and Hewitt, C. N. (2004). "Effect of water vapour pressure on monoterpene measurements using proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS)." *International Journal of Mass Spectrometry* **239**(2-3): 161-169.
- Tarback, E. J., Lutgens, F. K. and Tasa, D. G. (2006). *Earth Science, 11th edition*. Prentice Hall.
- Tarvainen, V., Hakola, H., Hellén, H., Bäck, J., Hari, P. and Kulmala, M. (2005). "Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine." *Atmos. Chem. Phys.* **5**(4): 989-998.
- Textor, C., Schulz, M., Guibert, S., Kinne, S., Balkanski, Y., Bauer, S., Berntsen, T., Berglen, T., Boucher, O., Chin, M., Dentener, F., Diehl, T., Easter, R., Feichter, H., Fillmore, D., Ghan, S., Ginoux, P., Gong, S., Grini, A., Hendricks, J., Horowitz, L., Huang, P., Isaksen, I., Iversen, I., Kloster, S., Koch, D., Kirkevåg, A., Kristjansson, J. E., Krol, M., Lauer, A., Lamarque, J. F., Liu, X., Montanaro, V., Myhre, G., Penner, J., Pitari, G., Reddy, S., Seland, Ø., Stier, P., Takemura, T. and Tie, X. (2006). "Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles within AeroCom." *Atmos. Chem. Phys.* **6**(7): 1777-1813.

- Tiitta, P., Vakkari, V., Croteau, P., Beukes, J. P., van Zyl, P. G., Josipovic, M., Venter, A. D., Jaars, K., Pienaar, J. J., Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Kerminen, V. M., Kokkola, H., Kulmala, M., Laaksonen, A., Worsnop, D. R. and Laakso, L. (2014). "Chemical composition, main sources and temporal variability of PM1 aerosols in southern African grassland." *Atmos. Chem. Phys.* **14**(4): 1909-1927.
- Tingey, D. T., Manning, M., Grothaus, L. C. and Burns, W. F. (1980). "Influence of Light and Temperature on Monoterpene Emission Rates from Slash Pine." *Plant Physiology* **65**(5): 797-801.
- Tkacik, D. S., Presto, A. A., Donahue, N. M. and Robinson, A. L. (2012). "Secondary Organic Aerosol Formation from Intermediate-Volatility Organic Compounds: Cyclic, Linear, and Branched Alkanes." *Environmental Science & Technology* **46**(16): 8773-8781.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R. and Jimenez, J. L. (2009). "Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data." *Atmos. Chem. Phys.* **9**(9): 2891-2918.
- US-EPA (2003). The Code of Federal Regulations : Protection of Environment. **40 CFR 51.100**.
- US-EPA. (2014). "EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide." from https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-02/documents/pmf_5.0_user_guide.pdf.
- van Boxel, J. H., Sterk, G. and Arens, S. M. (2004). "Sonic anemometers in aeolian sediment transport research." *Geomorphology* **59**(1-4): 131-147.
- Viana, M., Hammingh, P., Colette, A., Querol, X., Degraeuwe, B., Vlioger, I. d. and van Aardenne, J. (2014). "Impact of maritime transport emissions on coastal air quality in Europe." *Atmospheric Environment* **90**: 96-105.
- Viana, M., Kuhlbusch, T. A. J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R. M., Hopke, P. K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A. S. H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählín, P., Vecchi, R., Miranda, A. I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W. and Hitzenberger, R. (2008). "Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results." *Journal of Aerosol Science* **39**(10): 827-849.
- Viana, M., Querol, X., Alastuey, A., Gil, J. I. and Menéndez, M. (2006). "Identification of PM sources by principal component analysis (PCA) coupled with wind direction data." *Chemosphere* **65**(11): 2411-2418.
- Viehland, L. A. and Mason, E. A. (1995). "Transport Properties of Gaseous Ions over a Wide Energy Range, IV." *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **60**(1): 37-95.
- Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-tuomi, T., Hirsikko, A., Hameri, K. and Koponen, I. k. (2007). "A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data." *Journal of the Air & Waste Management Association* **57**(10).
- Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. and Molina, M. J. (2006). "Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected." *Geophysical Research Letters* **33**(17): n/a-n/a.
- Volkamer, R., Ziemann, P. J. and Molina, M. J. (2009). "Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene (C₂H₂): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase." *Atmos. Chem. Phys.* **9**(6): 1907-1928.
- von der Weiden, S. L., Drewnick, F. and Borrmann, S. (2009). "Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems." *Atmos. Meas. Tech.* **2**(2): 479-494.
- Wall, S. M., John, W. and Ondo, J. L. (1988). "Measurement of aerosol size distributions for nitrate and major ionic species." *Atmospheric Environment* (1967) **22**(8): 1649-1656.
- Wang, Q., Sun, Y., Jiang, Q., Du, W., Sun, C., Fu, P. and Wang, Z. (2015). "Chemical composition of aerosol particles and light extinction apportionment before and during the heating season in Beijing, China." *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **120**(24): 12708-12722.
- Warneke, C., de Gouw, J. A., Kuster, W. C., Goldan, P. D. and Fall, R. (2003). "Validation of atmospheric VOC measurements by proton-transfer-reaction mass spectrometry using a gas-chromatographic pre-separation method." *Environ Sci Technol* **37**(11): 2494-2501.
- Warneke, C., van der Veen, C., Luxembourg, S., de Gouw, J. A. and Kok, A. (2001). "Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry:

- calibration, humidity dependence, and field intercomparison." International Journal of Mass Spectrometry **207**(3): 167-182.
- Watson, J. G., Chen, L. W., Chow, J. C., Doraiswamy, P. and Lowenthal, D. H. (2008). "Source apportionment: findings from the U.S. Supersites Program." J Air Waste Manag Assoc **58**(2): 265-288.
- Watson, J. G., Robinson, N. F., Chow, J. C., Henry, R. C., Kim, B. M., Pace, T. G., Meyer, E. L. and Nguyen, Q. (1990). "The USEPA/DRI chemical mass balance receptor model, CMB 7.0." Environmental Software **5**(1): 38-49.
- Weimer, S., Alfarra, M. R., Schreiber, D., Mohr, M., Prévôt, A. S. H. and Baltensperger, U. (2008). "Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and wood type." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **113**(D10): n/a-n/a.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B. and Baltensperger, U. (2003). "Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers." Journal of Aerosol Science **34**(10): 1445-1463.
- West, J. J., Ansari, A. S. and Pandis, S. N. (1999). "Marginal PM_{2.5}: Nonlinear Aerosol Mass Response to Sulfate Reductions in the Eastern United States." Journal of the Air & Waste Management Association **49**(12): 1415-1424.
- Williams, J., Holzinger, R., Gros, V., Xu, X., Atlas, E. and Wallace, D. W. R. (2004). "Measurements of organic species in air and seawater from the tropical Atlantic." Geophysical Research Letters **31**(23): n/a-n/a.
- (2015). Statistiques du vent et climat Dunkerque. <http://fr.windfinder.com/windstatistics/dunkerque>.
- Winiwarter, W., Bauer, H., Caseiro, A. and Puxbaum, H. (2009). "Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe." Atmospheric Environment **43**(7): 1403-1409.
- Xiang, Y. (2011). Analyse dynamique en champ proche de la contribution des sources de Composés Organiques Volatils, en région urbaine sous influence industrielle. Ph.D thesis, Université du Littoral Côte d'Opale.
- Xiang, Y., Delbarre, H., Sauvage, S., Léonardis, T., Fourmentin, M., Augustin, P. and Locoge, N. (2012). "Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area." Environmental Pollution **162**: 15-28.
- Yu, F. (2010). "Diurnal and seasonal variations of ultrafine particle formation in anthropogenic SO₂ plumes." Environ Sci Technol **44**(6): 2011-2015.
- Zhang, Q., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R. and Jimenez, J. L. (2005a). "Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry." Environ Sci Technol **39**(13): 4938-4952.
- Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Worsnop, D. R. and Jimenez, J.-L. (2005b). "Time- and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes." Journal of Geophysical Research: Atmospheres **110**(D7): D07S09.
- Zhang, Q., Jimenez, J., Canagaratna, M., Ulbrich, I., Ng, N., Worsnop, D. and Sun, Y. (2011). "Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review." Analytical and Bioanalytical Chemistry **401**(10): 3045-3067.
- 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., Shimojo, 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. (2007). "Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes." Geophysical Research Letters **34**(13): L13801.
- Zhang, X., Smith, K. A., Worsnop, D. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Kolb, C. E., Morris, J. and Davidovits, P. (2004). "Numerical Characterization of Particle Beam Collimation: Part II Integrated Aerodynamic-Lens-Nozzle System." Aerosol Science and Technology **38**(6): 619-638.
- Zhang, Y., Tang, L., Yu, H., Wang, Z., Sun, Y., Qin, W., Chen, W., Chen, C., Ding, A., Wu, J., Ge, S., Chen, C. and Zhou, H.-c. (2015). "Chemical composition, sources and evolution processes of

- aerosol at an urban site in Yangtze River Delta, China during wintertime." Atmospheric Environment **123, Part B**: 339-349.
- Zhao, J. and Zhang, R. (2004). "Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds." Atmospheric Environment **38**(14): 2177-2185.
- Zhou, W., Cohan, D. S., Pinder, R. W., Neuman, J. A., Holloway, J. S., Peischl, J., Ryerson, T. B., Nowak, J. B., Flocke, F. and Zheng, W. G. (2012). "Observation and modeling of the evolution of Texas power plant plumes." Atmos. Chem. Phys. **12**(1): 455-468.

Titre : Analyse dynamique, en champ proche et à résolution temporelle fine, de l'aérosol submicronique en situation urbaine sous influence industrielle

Résumé : La composition chimique des particules submicroniques (PM_{10}) a été suivie pendant plus d'un an (juil.2013-sept.2014), à résolution temporelle fine (<30 min), à l'aide d'un analyseur ACSM pour la fraction non-réfractaire (organiques, sulfates, nitrates, ammoniums et chlorures) et d'un aethalomètre (carbone suie), complétés par une observation micro-météorologique. Une campagne intensive (juil.2014) a enrichi le jeu de données avec le suivi de composés organiques volatils par analyse PTR-ToFMS. Le site de mesure est de type urbain de fond, sous l'influence d'une large zone industrielle et portuaire. La composition chimique des aérosols a été analysée de manière globale, saisonnière et selon 4 secteurs de vent. L'étude de la conversion SO_2 - SO_4 dans le secteur industriel a montré que ce processus est favorisé à humidité relative élevée ($>70\%$), faible turbulence verticale ($\sigma_w: 0-0,5$ m s^{-1}) et faible vitesse de vent ($0-2$ m s^{-1}). A l'aide d'un modèle source récepteur PMF (*Positive Matrix Factorization*), trois sources primaires d'espèces organiques, liées au trafic, à la combustion de biomasse et à la cuisson domestique, ont été identifiées, ainsi qu'une source secondaire. Les analyses PMF saisonnière et par secteur, avec et sans contraintes, ont permis d'identifier 2 facteurs supplémentaires en secteurs marin et industriel. Quelques cas (brises de mer, épisodes de pollution et passages de bateaux) ont été étudiés, permettant dans le dernier cas d'extraire un spectre de masse moyen lié aux émissions des navires, ShOA (*Ship-like organic aerosol*). Ce facteur contribue en moyenne pour seulement 0,5% à la fraction organique particulaire mais jusqu'à plus de 90% sur de courtes périodes.

Mots-clefs : PM_{10} , ACSM, COV, SO_2 , météorologie et micro-météorologie, modélisation sources-récepteur, émissions des bateaux, industrie

Title : Dynamic analysis, near-field and with fine temporal resolution of submicron aerosol in an urban environment under industrial influence

Abstract : The chemical composition of submicron particles (PM_{10}) was monitored for over one year (July 2013-September 2014), at high temporal resolution (< 30 min), using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for the non-refractory fraction (NR- PM_{10} : organic, sulfate, nitrate, ammonium and chloride) and an aethalometer for black carbon (BC), together with micrometeorology parameters. An intensive campaign (July 2014) completed the data set including the monitoring of volatile organic compounds by PTR-TOFMS. The chosen site has an urban background typology, under the influence of a large area with industrial and harbor activities. The chemical composition of aerosols was analyzed globally, seasonally and using four wind sectors. A study of the SO_2 -to- SO_4 conversion in the industrial sector has shown that this process is favored at high relative humidity ($> 70\%$), low vertical turbulence ($\sigma_w: 0-0.5$ m s^{-1}) and low wind speed ($0-2$ m s^{-1}). Using PMF (Positive Matrix Factorization) source receptor modeling, three primary sources of organic species, related to traffic, combustion of biomass and domestic cooking, have been identified, as well as a secondary source. The seasonal and sector PMF analyses, with and without constraints, helped to identify two additional factors in the marine and industrial sectors. Some specific events (sea breezes, high pollution events and nearby ship movements) were studied, allowing to extract an average mass spectrum associated with ship emissions for the latter, ShOA (Ship-like organic aerosol). This factor only contributes to 0.5% of the particulate organic fraction on average but up to more than 90% over short periods.

Key words : PM_{10} , ACSM, COV, SO_2 , Meteorology and micro-meteorology, source-receptor model, shipping emissions, industry