



**HAL**  
open science

# Détermination des sources de composés organiques (gazeux et particulaires) en Ile-de-France

Leïla Simon

► **To cite this version:**

Leïla Simon. Détermination des sources de composés organiques (gazeux et particulaires) en Ile-de-France. Océan, Atmosphère. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASJ011 . tel-04197371

**HAL Id: tel-04197371**

**<https://theses.hal.science/tel-04197371>**

Submitted on 6 Sep 2023

**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.

## Détermination des sources de composés organiques (gazeux et particulaires) en Ile-de-France

*Source apportionment of organic compounds (gaseous and particulate) in  
the Ile-de-France region*

### Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n° 129 Sciences de l'environnement d'Ile-de-France (SEIF)

Spécialité de doctorat : Géosciences

Graduate School : Géosciences, climat, environnement et planètes. Référent : Université de  
Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans l'unité de recherche LSCE (Université Paris-Saclay, CNRS, CEA,  
UVSQ)

sous la direction de **Valérie GROS**, directrice de recherche,  
le co-encadrement de **Olivier FAVEZ**, ingénieur-chercheur,  
le co-encadrement de **Jean-Eudes PETIT**, ingénieur-chercheur.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 31 mars 2023, par

**Leïla SIMON**

### Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

<b>Stéphane SAUVAGE</b> Professeur, IMT Nord Europe	Président
<b>Agnès BORBON</b> Directrice de recherche, LaMP	Rapporteur et Examineur
<b>Laurent POULAIN</b> Chercheur Senior, TROPOS	Rapporteur et Examineur
<b>Marie CAMREDON</b> Maîtresse de conférence, LISA	Examineur



**Titre :** Détermination des sources de composés organiques (gazeux et particulaires) en Ile de France

**Mots clés :** composés organiques volatils, aérosol organique, détermination des sources, pollution secondaire

**Résumé :** Afin d'approfondir les connaissances sur la qualité de l'air et la chimie atmosphérique en Ile-de-France, il est nécessaire de documenter la nature et la variabilité des polluants atmosphériques sur le long terme. La station péri-urbaine du SIRTA (intégrée à l'infrastructure de recherche européenne ACTRIS) héberge des instruments de mesure permettant le suivi en continu des propriétés physico-chimiques des particules en suspension et de certains gaz réactifs inorganiques depuis une dizaine d'années. Des questions restent néanmoins encore ouvertes sur les origines de l'aérosol organique secondaire, et plus particulièrement sur son lien avec ses précurseurs gazeux, les composés organiques volatils (COV). Alors qu'ils jouent un rôle important dans la chimie de l'atmosphère, ces derniers n'étaient jusqu'alors pas mesurés sur le long-terme au SIRTA.

Dans ce contexte, cette thèse vise à mieux caractériser la pollution organique en Ile-de-France. Cela passe par la mesure de COV en temps réel venant compléter le panel de mesures existantes, ainsi que l'application et l'évaluation de méthodes pour la détermination des sources de polluants organiques adaptées au long-terme.

Pour ce faire, des mesures par spectrométrie de masse (PTR-MS), encore très peu utilisée au sein d'ACTRIS, ont été mises en place au SIRTA dans le cadre de cette thèse. Les chaînes de traitement de données automatisé ont été améliorées et adaptées pour le long terme et un contrôle qualité rigoureux a été appliqué aux données de 2020 et 2021.

Ces deux premières années de mesures ont ensuite été étudiées en termes de variabilités journalières et saisonnières. Le rôle joué par les conditions météorologiques et par l'origine des masses d'air est particulièrement illustré par les résultats obtenus lors des confinements de 2020. L'influence de sources anthropiques a été observée pour les monoterpènes, composés habituellement identifiés comme biogéniques en site périurbain.

Le modèle source-récepteur Positive Matrix Factorisation (PMF) est classiquement utilisé pour la détermination des sources de polluants atmosphériques (aérosols ou COV), mais certaines limites existent pour son application sur le long-terme. Pour dépasser ces limitations, de nouvelles options existent et ont été testées lors de cette thèse. En particulier, les données COV ont servi de marqueurs pour l'analyse des sources de l'aérosol organique en été, par la création d'un jeu de données combiné unifié. Cette méthodologie complexe a été mise en œuvre ici pour la première fois avec ce type d'instruments. Elle a été adaptée au jeu de données du SIRTA, permettant de mieux déconvoluer l'aérosol organique oxygéné par rapport à une méthode classique, et par conséquent de le relier à ses sources/processus respectifs, notamment en distinguant des processus de jour et de nuit.

**Title:** Source apportionment of organic compounds (gaseous and particulate) in the Ile de France region

**Keywords:** volatile organic compounds, organic aerosol, source apportionment, secondary pollution

**Abstract:** To refine the knowledge on air quality and atmospheric chemistry in the Paris region, it is essential to document the nature and variability of atmospheric pollutants in the long term. The suburban SIRTA station (integrated to the European infrastructure ACTRIS) has been hosting instruments for the continuous measurement of physicochemical properties of suspended particles and of some inorganic reactive gases for a decade. Nonetheless, questions remain open on the origins of secondary organic aerosol and more specifically the link with its precursor gases, volatile organic compounds (VOC). Although they play an important role in atmospheric chemistry, VOC were hitherto not measured on the long term at SIRTA.

In this context, this thesis aims at better characterizing organic pollution in the Paris region. This involves the measurement of VOC in real time to complete the panel of existing measurements, as well as the application and evaluation of methods for the source apportionment of organic pollutants adapted to long term studies.

For this purpose, measurements using mass spectrometry (PTR-MS), still very little used within ACTRIS, were set up at SIRTA as part of this thesis. Automated data treatment was improved and adapted for the long term and rigorous quality control was applied to 2020 and 2021.

These first two years of measurements were then studied in terms of diel and seasonal variabilities. The role played by meteorological conditions and air masses was particularly illustrated by results obtained during the lockdowns in 2020. An influence of anthropogenic sources was observed for monoterpenes, compounds usually identified as biogenic in suburban sites.

The Positive Matrix Factorization (PMF) source-receptor model is classically used for the source apportionment of atmospheric pollutants (aerosol or VOC), but some limits exist for its long-term application. To overcome these limitations, new options exist and were tested during this thesis. Particularly, VOC were used as organic markers for the analysis of organic aerosol sources in summer, by creating a unified combined dataset. This complex methodology was implemented here for the first time with this type of instrument. It was adapted to the SIRTA dataset, allowing a better deconvolution of oxygenated organic aerosol compared to a classical method, and consequently to link it to its respective sources/processes, especially by distinguishing daytime and nighttime processes.

## Remerciements

J'aimerais profiter de cet espace pour remercier toutes les personnes que j'ai rencontré, avec qui j'ai travaillé et qui m'ont accompagnée durant ce projet de thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers les membres du jury pour avoir accepté d'expertiser ce travail : Agnès Borbon et Laurent Poulain en qualité de rapporteurs et Marie Camredon et Stéphane Sauvage en tant qu'examineurs. Merci pour vos retours et pour les échanges passionnants.

Merci à Stéphane Sauvage et Imad El-Haddad d'avoir suivi mes travaux tout au long de la thèse et d'avoir apporté votre expertise au cours des comités.

Je remercie la direction du Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE) et de l'Ineris pour m'avoir accueillie au sein de ces structures et d'avoir rendue possible la réalisation de cette thèse. Merci à l'Ineris et au DIM Qi<sup>2</sup> pour le support financier relatif à ce projet.

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse, Valérie Gros, ainsi que mes co-encadrants, Olivier Favez et Jean-Eudes Petit. Valérie, merci pour le savoir, les discussions et opportunités que tu m'as apportées ; merci pour ta confiance, ta disponibilité, ton soutien et ta gentillesse qui ont rendu cette aventure si agréable ! Olivier, merci pour ton expertise, tes conseils, pour ton accueil à l'Ineris et aide lors de mon déménagement à Creil. Jean-Eudes merci pour tes conseils, ton soutien, et pour m'avoir ~~obligée à utiliser~~ initiée à Igor. Merci à vous trois d'avoir cru en moi, pour vos qualités humaines et pour tous les bons moments que l'on a partagés ensemble ! Les mots cités ici ne sont malheureusement pas à la hauteur de toute la reconnaissance que j'aimerais vous exprimer.

Merci Caroline pour ta disponibilité, tes conseils et retours tout au long de ma thèse, et pour toutes les démarches administratives ayant rendu possible mon séjour à l'Ineris.

Merci également à Jay G. Slowik pour ton expertise sur la PMF combinée et à Francesco Canonaco pour ton aide à l'application de celle-ci sur SoFi. Merci à vous ainsi qu'à André S. H. Prévôt et Anna Tobler pour avoir rendu possible et agréable mon séjour au PSI.

Je tiens à remercier les personnes avec qui j'ai eu la chance de collaborer pour différents travaux, notamment dans le cadre du projet Cost COLOSSAL. Merci à ACTRIS France et ACTRIS Europe pour les workshops auxquels j'ai pu participer et toutes les personnes que j'y ai rencontré ou avec qui j'ai pu échanger ou travailler.

## Remerciements

Merci aux collègues de l'équipe CAE au LSCE : Roland merci pour ton aide précieuse sur le PTR-MS, François T. pour m'avoir initié à Lulu et pour les galères du mât, Nicolas, François D., Dominique, Christophe, Emeric, Aurélie, ma stagiaire Pauline, Paul, Lorna et Prodip. Merci Laura ma copine de bureau (la meilleure doctorante c'est toi !) et Carmen, se fût un réel plaisir de partager ces moments avec vous. Merci à toutes et tous pour votre aide, votre disponibilité, ainsi que les discussions autour de repas partagés.

Merci aux collègues du SIRTA Polytechnique avec qui j'ai pu échanger et/ou travailler, Christophe, Marc-Antoine, Jean-Charles, Martial, Camille, Simone, Melania.

Je remercie mes collègues de l'équipe ASUR à l'Ineris : Tanguy, Laurent S., Théo, Christophe, Robin, Laurent M., Florence, merci pour votre disponibilité et votre aide, j'ai eu grand plaisir à partager le quotidien inerissien avec vous. Un grand merci aux autres doctorantes et doctorants : Hasna (ma collègue de bureau et copine de trajet adorée) et Ziryab pour les soirées pizza, à Yourdasmine et Abd El Rahman pour les discussions dans la navette. Je vous souhaite plein de réussite !

Pour ce qui est de la sphère personnelle, j'aimerais remercier mes ami-e-s pour leur présence et leur soutien : Cyriac, Méline, Mélissa, Bérangère, Axelle, Jolie, Emma, Romain, Camille, Héloïse, Marion, Dylan, Warren ; et amies par alliance : Lauriana, Floriane, Mathilde, Caro. Merci au discord PhD Students pour cette belle communauté, et en particulier aux membres du canal Rush final, un merci spécial à Inès, ma copine de galère.

Je suis extrêmement reconnaissante envers mes parents Maud et Laurent, vous avez toujours cru en moi et m'avez donné toutes les ressources nécessaires à cette réussite. Je remercie également mon frère Efflam et ma sœur Bleuenn, c'est moi l'aînée mais vous êtes des modèles pour moi et je suis si fière de vous.

Enfin, je souhaiterais remercier particulièrement Bilal, mon compagnon. Merci de rendre la vie si joyeuse à tes côtés et merci pour ta présence et ton soutien dans les moments plus difficiles.

Il est difficile pour moi de nommer toutes les personnes que j'ai côtoyées et j'en ai probablement oublié, sachez que même si vous n'êtes pas cités je vous remercie pour ce que vous m'avez apporté.

## Table des matières

Liste des figures.....	10
Liste des tableaux.....	17
Glossaire.....	19
Introduction générale .....	22
I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse .....	28
I.1. Contexte scientifique .....	28
I.1.1. La composition de l'atmosphère .....	28
I.1.2. Composés organiques : définitions .....	30
I.1.3. Les sources de composés organiques .....	33
I.1.4. Processus physiques et chimiques.....	37
I.1.5. La durée de vie des composés organiques .....	46
I.1.6. Rappel des impacts sur la santé, l'environnement et le climat.....	48
I.1.7. Infrastructure de recherche ACTRIS.....	50
I.2. Polluants organiques en Ile-de-France : état de l'art .....	52
I.2.1. COV.....	55
I.2.2. Aérosols organiques.....	56
I.2.3. 2020, une année particulière.....	59
I.3. Objectifs et stratégie de thèse .....	61
I.3.1. Caractérisation à long-terme des COV.....	61
I.3.2. Etude des sources des composés organiques.....	62
I.3.3. Organisation du manuscrit .....	63
II. Méthodologies scientifiques .....	68
II.1. Contexte .....	68
II.1.1. La station de mesure SIRTA-ACTRIS .....	68
II.1.2. Les mesures long-terme au SIRTA.....	71
II.2. Mise en place des mesures long-terme par PTR-MS.....	84
II.2.1. Fonctionnement de l'instrument.....	84
II.2.2. Conditions d'opération du PTR-Quad-MS au SIRTA .....	87
II.2.3. Surveillance & maintenances de l'instrument.....	92
II.3. Traitement des données du PTR-Quad-MS.....	96

## Table des matières

II.3.1. Du signal brut au rapport de mélange.....	96
II.3.2. Contrôle qualité interne.....	103
II.3.3. Calcul des limites de détection et incertitudes.....	106
II.3.4. Contrôle qualité externe.....	109
II.4. Mesures de COVs complémentaires.....	111
II.4.1. Campagnes intensives en 2020.....	111
II.4.2. Valeur ajoutée des campagnes.....	121
II.5. Conclusions du chapitre.....	128
III. Caractérisation des COV en Ile-de-France.....	132
III.1. Introduction.....	132
III.2. Two years of Volatile Organic Compounds online in-situ measurements at SIRTAs (Paris region, France) using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry.....	133
Abstract.....	133
III.2.1 Introduction.....	134
III.2.2 Instrumentation.....	136
III.2.3. Volatile organic compounds phenomenology at SIRTAs.....	148
III.2.3.5. Comparison with Paris centre.....	161
III.2.4. Data availability.....	166
III.2.5 Conclusions.....	166
III.3. Représentativité locale et régionale des COV.....	168
III.4. Conclusions du chapitre.....	173
IV. Méthodologie pour la détermination des sources des composés organiques.....	178
IV.1. Introduction.....	178
IV.2. Théorie de la PMF.....	181
IV.2.1. Modèle bilinéaire.....	181
IV.2.2. Ambiguïté rotationnelle.....	183
IV.2.3. Application concrète de la PMF.....	184
IV.2.4. Analyse PMF des données de l'aérosol organique.....	185
IV.3. Limites de la PMF saisonnière.....	186
V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique.....	190

## Table des matières

V.1. Méthodologies .....	190
V.1.1. Principe de la PMF glissante .....	190
V.1.2. Etude européenne de détermination des sources par PMF glissante .....	191
V.1.3. Application de la PMF glissante aux données ACSM du SIRTA .....	192
V.1.4. Validation technique de la méthodologie glissante .....	196
V.2. Résultats.....	199
V.2.1. Détermination des sources de l'AO par PMF automatique au SIRTA.....	199
V.2.2. Variabilité spatiale de l'aérosol organique en Europe .....	207
V.3. Discussion.....	209
VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques.....	214
VI.1. Introduction.....	215
VI.2. Instrumentation .....	217
VI.2.1. ACSM.....	217
VI.2.2. PTR-MS.....	218
VI. 2.3. Other co-located measurements used in the study.....	218
VI.3. Preparation of the PMF input matrices.....	220
VI.4. Single-instrument PMF analyses .....	222
VI.4.1. PMF approaches.....	222
VI.4.2. ACSM-only OA PMF analysis.....	225
VI.4.3 PTR-MS-only VOC PMF analysis .....	227
VI.5. Combined PMF.....	230
VI.5.1. Uncertainty weighting factor.....	230
VI.5.2. Methodological scheme and base case .....	231
VI.5.3. Sensitivity tests & bootstrap .....	241
VI.5.4. Most balanced combined solution .....	243
VI.6. Discussion .....	250
VI.6.1. Insights on oxidation degree .....	250
VI.6.2. Comparison with standalone ACSM & PTRMS PMF in terms of correlations .....	251
VI.6.3. Equivalence of $PMF_{ACSM}$ and $PMF_{PTRMS}$ with $PMF_{combined}$ factors.....	252
VI.7. Conclusions and perspectives .....	255

## Table des matières

Conclusions générales et perspectives.....	258
Références bibliographiques .....	265
ANNEXES.....	280
A.  Annexes relatives au Chapitre II.....	281
B.  Annexes relatives au Chapitre III.....	290
Section B.1: Supplementary material for "Two years of Volatile Organic Compounds online in-situ measurements at SIRTA (Paris region, France) using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry" .....	290
Section B.2: Annexes relatives au Chapitre III.....	310
C.  Annexes relatives au Chapitre V.....	311
D.  Annexes relatives au Chapitre VI .....	316
E.  Liste des publications, présentations et poster .....	322
F.  Publications scientifiques.....	326
G.  Présentation de soutenance de thèse effectuée le 31/03/2023 .....	362

## Liste des figures

Figure I.1. Représentation schématique des émissions, transformations, devenir et impacts des polluants dans l'atmosphère.....	30
Figure I.2: Exemples d'alcane, alcènes et alcynes et aromatiques.....	31
Figure I.3: Représentation de l'isoprène et de certains monoterpènes.....	31
Figure I.4: Exemples de COV oxygénés.....	32
Figure I.5: Evolution des émissions atmosphériques par secteur d'activité des COVNM entre 1990 et 2021 en France métropolitaine.....	35
Figure I.6: Représentation schématique de l'évolution de la couche limite dans une journée.....	37
Figure I.7: Représentation schématique de l'oxydation d'hydrocarbures génériques RH par les radicaux et l'impact des NO <sub>x</sub> sur la production d'ozone.....	39
Figure I.8: Diagramme isoplète de l'ozone en fonction des rapports de mélange de COV et NO <sub>x</sub> .....	40
Figure I.9: Taux de production local d'ozone en fonction de la réactivité du NO <sub>2</sub> et des COV.....	41
Figure I.10: Formation de nouvelles particules de l'oxydation des COV à leur activation en noyau de condensation.....	42
Figure I.11: Evolution de la pression de vapeur des composés en fonction de leur nombre d'atomes de carbone et de leurs groupes fonctionnels.....	43
Figure I.12: Processus simplifié de la formation de produits d'oxydation des COV, pouvant conduire à la formation d'AOS.....	43
Figure I.13: Mécanisme de formation d'AOS simplifié à partir de l'isoprène en conditions de bas NO <sub>x</sub> (en bleu) et forts NO <sub>x</sub> (en rouge).....	45
Figure I.14: Mécanisme de formation du 4-nitrocatechol, un composé d'AOS, par oxydation du catéchol.....	45
Figure I.15: Sources et processus contribuant aux niveaux de facteurs climatiques de courte durée de vie et leurs effets sur le système climatique.....	49
Figure I.16: Contributions des SLCF a) au forçage radiatif effectif et b) à la température moyenne globale de l'air à la surface terrestre.....	50
Figure I.17: Répartition des stations ACTRIS, le SIRTA est indiqué en rouge.....	52
Figure I.18: Répartition par secteur des principaux polluants et gaz à effet de serre en Ile-de-France en 2019.....	53
Figure I.19: Contributions des secteurs aux niveaux de COV et PM <sub>2,5</sub> en Ile-de-France en été et hiver 2019.....	54
Figure I.1.20: Composition des particules et oxydes d'azote pour des masses d'air arrivant de Paris (SW, en rouge) ou transportées vers Paris (NE, en bleu) pour a. l'été et b. l'hiver.....	55
Figure I.21: Variabilité mensuelle des facteurs résolus pour l'aérosol organique au SIRTA de 2012 à 2018.....	58
Figure I.22: Modification des concentrations de certains composés lors du confinement de printemps 2020.....	60

## Liste des figures

Figure I.23: Ecart aux normales des températures en 2020 à Paris centre.....	61
Figure I.24: Représentation schématique des chapitres 2 à 6 au cœur du présent manuscrit de thèse.....	64
Figure II.1: Localisation du SIRTA - Zones 1-4 et Zone 5 par rapport à Paris en Ile-de-France .....	69
Figure II.2: Vues extérieure (en haut, à gauche) et intérieure (en haut, à droite) de la station d'observation in-situ du SIRTA z5. Récapitulatif des mesures effectuées au SIRTA (en bas). .....	70
Figure II.3: Carte de l'Europe de l'Ouest et localisation du SIRTA.....	71
Figure II.4: Aethalomètre AE33 à la station du SIRTA.....	74
Figure II.5: Principe de mesure de l'AE33.....	75
Figure II.6: Photo du Q-ACSM à la station du SIRTA.....	78
Figure II.7: Principe de fonctionnement de l'ACSM schématisé.....	79
Figure II.8: Spectre de masse obtenu par l'ACSM et répartition des espèces chimiques par masse détectée.....	80
Figure II.9: T200UP pour la mesure des NO <sub>x</sub> au SIRTA.....	82
Figure II.10: PTR-Quad-MS en place au SIRTA pour les mesures long-terme de COV .....	85
Figure II.11: Principe de fonctionnement du PTR-MS schématisé .....	85
Figure II.12: Schéma du montage expérimental au SIRTA pour les mesures de COV par PTR-Quad-MS.....	88
Figure II.13: Etapes schématisées du traitement des données du PTR-Quad-MS au SIRTA.....	96
Figure II.14: Blancs mesurés ainsi que modélisé à l'aide de la fonction "smooth.spline" et différentes valeurs du paramètre "spar" pour le méthanol (m/z 33) .....	97
Figure II.15: Interpolation linéaire des blancs calculée pour le méthanol, l'acétone et le benzène sur la période 2020-2021 .....	98
Figure II.16: Exemple de droites de calibration obtenues lors de la calibration du 10/09/2020 ...	99
Figure II.17: Coefficients de calibration (sensibilités) mesurés et modélisés au cours des deux premières années de mesures long-terme et en fonction des standards.....	100
Figure II.18: Exemple d'une courbe de transmission tracée par interpolation des transmissions calculées à partir de la calibration du 07/08/2020.....	102
Figure II.19: Variations de la sensibilité en fonction de l'humidité.....	105
Figure II.20: a) Diagramme de dispersion entre le toluène et les aromatiques en C8 sur l'année 2021 (@voc@). b) Série temporelle des aromatiques en C8 et du toluène.. .....	110
Figure II.21: Principe de fonctionnement du PTR-ToF-MS.....	112
Figure II.22: Evolution des blancs (ncps) mesurés par PTR-ToF-MS au cours de l'année 2020 ...	114
Figure II.23: Evolution des coefficients de calibration du PTR-ToF-MS au cours des campagnes de 2020.....	115
Figure II.24: Calibration en masse des données PTR-ToF-MS.....	116
Figure II.25: Intégration des pics, ici séparation des pics de furane (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O) et isoprène (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) .	116
Figure II.26: Evolution temporelle de la m/z 71 (MVK + MACR) lors de l'expérience 2 durant l'intercomparaison PTR-MS (15/05/2019) .....	117
Figure II.27: Schéma de fonctionnement de la GC C2-C6.....	119
Figure II.28: Schéma de fonctionnement de la GC C6-C12.....	119

## Liste des figures

Figure II.29: Exemple d'un chromatogramme obtenu lors d'une calibration.....	120
Figure II.30: Série temporelle de la m/z 46 et du nitrate particulaire entre 2020 et mi 2021 .....	122
Figure II.31: Série temporelle des aromatiques en C8 et des monoterpènes mesurés par PTR-MS et GC du 19/02/2020 au 13/03/2020 .....	125
Figure II.32: Série temporelle des aromatiques en C8 et des monoterpènes mesurés par PTR-MS et GC du 10/06/2020 au 20/07/2020 .....	126
Figure II.33: Série temporelle des aromatiques en C8 et des monoterpènes mesurés par PTR-MS et GC du 02/11/2020 au 13/12/2020 .....	126
Figure II.34: Contributions des COV aromatiques en C8 et C9 et des monoterpènes pour les campagnes d'été et d'automne, ainsi que pendant le pic de pollution.....	127
Figure III.1: a) Map of the south-west part of the Paris region, location of the SIRTA station b) Picture of the observatory building c) Wind rose: wind speed and direction occurrences at SIRTA for the period 2020-2021 .....	138
Figure III.2: Time series of sensitivities for methanol, acetone and benzene. Standard references are indicated by the shape of the data points.....	142
Figure III.3: Statistical distribution of VOC measurements during the two years period. Boxes represent 25th and 75th percentiles, the line is the median. Whiskers represent 5th and 95th percentiles and the circles represent the mean value.....	149
Figure III.4: Time series of cumulated concentrations of VOCs within the different families. The black dotted line marks the separation between 2020 and 2021 and the grey dotted lines mark every 3 months. ....	150
Figure III.5: a. Map of obtained air mass clusters for the period 2020-2021 (ZeFir) b. VOC level and composition per cluster.....	151
Figure III.6: Statistical distribution of N-containing compounds per air mass cluster. Boxes represent 25th and 75th percentiles, the line is the median. Whiskers represent 5th and 95th percentiles and the red dash represents the mean value.....	152
Figure III.7: Monthly distribution of VOC, temperature, photosynthetically active radiation (PAR, in $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ), and boundary layer height for 2020 (blue) and 2021 (green). Boxes represent 25th and 75th percentiles, the line is the median. Whiskers represent 5th and 95th percentiles.....	154
Figure III.8: Diurnal profiles for the whole studied period at SIRTA: a. VOC associated with a traffic pattern (toluene, C8-aromatics, C9-aromatics), b. VOC associated with a wood burning pattern (methylfuran, methylbutenone, butandione, furfural, furandione, benzenediol), c. Isoprene and its oxidation products (methyl vinyl ketone + methacroleine), d. Solar radiation and temperature, e. Benzene, f. Methanol, g. Monoterpenes, h. Boundary layer height.....	155
Figure III.9: Time series of VOC, non-refractory submicronic particulate matter (NR-PM <sub>1</sub> ), temperature, wind speed and direction during the month of March 2020. The black dotted line marks the start of the Covid19-induced lockdown in France. The frequency of counts by wind direction are represented as wind roses before (1–13 March) and during (16–31 March) the lockdown are represented on the top left- and right-hand panels, respectively.....	159
Figure III.10: Diurnal cycles markers for the traffic source (toluene, BCff, NO <sub>2</sub> ) and for the wood burning source (benzene, BCwb, furan) before (in black, 1–13 March) and during (in red, 16–31	

## Liste des figures

March) the Spring lockdown, and during the Autumn lockdown (in blue, 30 October–15 December).....	160
Figure III.11: Monthly distributions of isoprene (+ furan), benzene, and toluene at both SIRTA and Paris centre sites (2020 and 2021).....	163
Figure III.12: Diel cycles of isoprene, benzene, and toluene at SIRTA and in the centre of Paris depending on the oceanic, North, anticyclonic, and continental air masses.....	164
Figure III.13: Carte de localisation de la station Airparif des Halles par rapport au SIRTA.....	168
Figure III.14: Distribution par mois de l'isoprène, benzène, toluène et ces aromatiques en C8 au SIRTA et à la station Airparif des Halles en 2020.....	169
Figure III.15: Carte et proportion des clusters de masses d'air obtenues.....	170
Figure III.16: Cycles journaliers de l'isoprène et du toluène au SIRTA et à Paris centre selon les masses d'air océanique, du Nord, anticyclonique et continentales.....	170
Figure III.17: Carte de localisation de la station Beromünster par rapport au SIRTA.....	172
Figure III.18: Comparaison entre les stations Gif-sur-Yvette (GIF, France) et Beromünster (BRM, Suisse) des séries temporelles du toluène, du benzène, du méthanol et de l'acétone, sur la période du 25 mai au 7 juin 2021.....	173
Figure IV.1: Schéma des principales approches d'évaluation des sources de pollution de l'air..	178
Figure IV.2: Approches permettant d'estimer les sources de pollution par modèles orientés récepteurs .....	180
Figure IV.3: Schéma présentant l'algorithme PMF pour la résolution d'une matrice d'entrée correspondant à un spectre de masse organique (Org) en plusieurs facteurs et une matrice résiduelle .....	182
Figure IV.4: Schéma de la méthodologie glissante pour l'analyse PMF.....	187
Figure V.1: Profil de référence et valeur a appliquée pour HOA (facteur 1, graphique du haut) et BBOA (facteur 2, graphique du bas) sur SoFi.....	193
Figure V.2: Diagrammes d'adaptabilité aux périodes de transition pour tous les sites d'étude pour la PMF classique (seasonal) et glissante (rolling). Figure provenant de Via et al. (2022) .....	197
Figure V.3: Résidus échelonnés des solutions des PMF classique et glissante au SIRTA (Via et al., 2022).....	198
Figure V.4: a) Profils moyens, b) cycles diurnes, et c) séries temporelles des facteurs obtenus au SIRTA par la PMF glissante.....	200
Figure V.5: Contributions des facteurs d'AO obtenus par PMF glissante pour la période 2016-2017 au SIRTA, par saison et pour la période totale. ....	201
Figure V.6: Diagrammes de dispersion de f44 en fonction de f43 pour les facteurs secondaires (LO-OOA et MO-OOA) par saison et pour la période totale. Les points gris sont les points de l'AO mesuré.....	202
Figure V.7: Niveaux et contributions par mois des facteurs AO au SIRTA obtenus a) par PMF classique et b) par PMF glissante.....	204
Figure V.8: Diagramme de dispersion de f44 et f43 pour les facteurs AO obtenus par PMF classique et glissante pour chaque saison.....	206

## Liste des figures

Figure V.9: Comparaison de l'aérosol organique total modélisé selon la méthode classique ou glissante par rapport à l'AO total mesuré.....	207
Figure V.10: Carte européenne des sites participant au projet COST COLOSSAL et contributions des composants des PM <sub>1</sub> et des facteurs résolus par PMF glissante (Chen et al., 2022). Les contributions de l'aérosol organique pour Paris correspondent à celles de la Figure V.5. ....	208
Figure VI.1: Time series of organic aerosol, methanol, acetone, isoprene and toluene for the period of this study (10 <sup>th</sup> June to 26 <sup>th</sup> August 2020).....	222
Figure VI.2: Factor profiles and diel cycles for the PMF <sub>ACSM</sub> analysis.....	226
Figure VI.3: Temporal variability and contributions of the factors from the PMF <sub>ACSM</sub> analysis ....	226
Figure VI.4: Mean factor profiles and diel cycles for the PMF <sub>PTRMS</sub> analysis. On the diel cycle, the line represents the median and the shaded area the interquartile range.....	228
Figure VI.5: Diurnal cycles of solar radiation, temperature, and mixed layer height (MLH).....	229
Figure VI.6: Temporal variability and contributions of the factors obtained for the PMF <sub>PTRMS</sub> analysis .....	230
Figure VI.7: Scaled residual histograms of ACSM and PTR-MS, the blue hatched area represents Foverlap .....	232
Figure VI.8: Steps to identify and select a base case for the combined PMF and obtain the final solution (left). Selection of C <sub>PTR</sub> values at for steps 0 (initial C <sub>PTR</sub> -range) to 3, leading to the base case (right) .....	234
Figure VI.9: Signal-to-noise ratios of a. ACMS and b. PTR-MS variables.....	234
Figure VI.10: Scaled residuals probability histograms for a. C <sub>PTR</sub> = 10 <sup>-5</sup> and b. C <sub>PTR</sub> = 10 <sup>4</sup> .....	235
Figure VI.11: Q/Qexp for the PMF solutions of different C <sub>PTR</sub> - and p-values .....	237
Figure VI.12: Scaled residuals histograms for PMF <sub>combined</sub> 7-factor solutions with C <sub>PTR</sub> = 0.3, 1 and 5 .....	238
Figure VI.13: Factor profiles, diel cycle, and contributions to ACSM and PTR-MS variables of the solution with p = 7 and C <sub>PTR</sub> = 0.3.....	239
Figure VI.14: Factor profiles, diel cycle, and contributions to ACSM and PTR-MS variables of the solution with p = 7 and C <sub>PTR</sub> = 1 .....	239
Figure VI.15: Factor profiles, diel cycle, and contributions to ACSM and PTR-MS variables of the solution with p = 7 and C <sub>PTR</sub> = 5 .....	240
Figure VI.16: Factor profiles and diel cycles for the PMF <sub>combined</sub> analysis .....	243
Figure VI.17: Temporal variability of the PMF <sub>combined</sub> factors and of the ambient temperature, as well as the factors' contribution to total OA measured by ACSM.....	244
Figure VI.18: Timeseries of the PMF <sub>combined</sub> factors, except for the background, and external tracers .....	246
Figure VI.19: Scatter plot of f44 vs. f43 for all PMF <sub>combined</sub> and PMF <sub>ACSM</sub> factors .....	250
Figure VI.20: Contribution of PMF <sub>ACSM</sub> and PMF <sub>combined</sub> factors to total OA, and of PMF <sub>PTRMS</sub> and PMF <sub>combined</sub> factors to total VOC .....	253
Figure VI.21: Time series of the PMF <sub>ACSM</sub> and corresponding PMF <sub>combined</sub> factors (OA component) summed.....	254
Figure A.1: Certificat du standard R0904 utilisé pour la calibration du PTR-Quad-MS.....	281

## Liste des figures

Figure A.2: Certificat du standard L5387 utilisé pour la calibration du PTR-Quad-MS .....	282
Figure A.3 : Certificat de la bouteille D155286 utilisée pour les calibrations du PTR-Quad-MS et du PTR-ToF-MS .....	283
Figure A.4: Certificat de la bouteille NPL utilisée pour les mesures PTR-MS .....	284
Figure A.5: Certificat du standard R2845 utilisé pour la calibration du PTR-ToF-MS .....	285
Figure A.6: Certificat de la bouteille NPL utilisée pour les mesures GC .....	286
Figure A.7: Signaux blanc et ambiant en août 2020 de l'acide acétique (ncps).....	287
Figure B.1: Experimental set-up of the PTR-MS for long-term VOC measurements at SIRTA. ....	301
Figure B.2: Examples of transmission curves plotted by interpolation of calculated transmissions from the calibrations of 7/1/2020 and 8/7/2020.....	302
Figure B.3: Sensitivities vs RH during the tests performed on August 4th, 2022 .....	302
Figure B.4: Temporal evolution of acetone and benzene measurements from the target bottle. The lines represent the mean value while the dashed lines represent mean $\pm$ standard deviation...	303
Figure B.5: Blanks performed in 2020 for a selection of PTR-ToF-MS m/z. Calibrations are indicated by red sticks. ....	304
Figure B.6: Certificate of the canister R2845 used for PTR-ToF-MS calibrations.....	305
Figure B.7: Temporal evolution of measured sensitivities for the PTR-ToF-MS, the different campaigns are separated by the discontinuity of the line. ....	306
Figure B.8: Monthly distribution of acetonitrile, m/z 46, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + propenal, acetone, ethanol + formic acid, acetic acid, C <sub>8</sub> -aromatics, furfural, and benzene for 2020 (blue) and 2021 (green)..	307
Figure B.9: Map for the location of the Airparif station with respect to SIRTA .....	308
Figure B.10: Statistic distribution of measurements at SIRTA and Paris centre of isoprene, benzene, and toluene for the different air mass clusters. The line in the middle of the box is the median, lower and upper hinges are 25th and 75th percentiles, respectively. ....	308
Figure B.11: Diel cycles of benzene, C <sub>8</sub> - and C <sub>9</sub> -aromatics at SIRTA and at Paris centre for oceanic, North, anticyclonic and continental air masses.....	309
Figure B.12: Cycles journaliers du benzène et des aromatiques en C <sub>8</sub> et C <sub>9</sub> au SIRTA et à Paris centre selon les masses d'air océanique, du Nord, anticyclonique et continentales .....	310
Figure C.1: Estimation de l'erreur de la PMF glissante pour chaque facteur, ainsi que la somme des deux facteurs secondaires (OOA).....	311
Figure C.2: Contributions des facteurs par saison pour la PMF classique .....	311
Figure C.3: Diagrammes des moyennes mensuelles a) des facteurs primaires et b) des facteurs secondaires, pour les deux méthodes PMF (glissante et classique).....	312
Figure C.4: Contribution des différents facteurs résolus par gamme de concentration totale de l'aérosol organique (Chen et al, 2022) .....	313
Figure C.5: Diagrammes de dispersion de f <sub>44</sub> /f <sub>43</sub> pour tous les sites a) en hiver et b) en été ...	314
Figure D.1: Standard bottle certificate for PTR-Quad-MS calibration.....	317
Figure D.2: Time series of m/z 60 measured by ACSM throughout 2020.....	318
Figure D.3: Scaled residuals, absolute scaled residuals and Q residuals for an unbalanced PMF <sub>combined</sub> solution .....	318
Figure D.4: Factor profiles and diel cycle for the PMF <sub>combined</sub> base case.....	319

## Liste des figures

Figure D.5: Factor profiles and diel cycle for a PMF <sub>combined</sub> 6-factor solution with $C_{PTR} = 0.9$ .....	320
Figure D.6: Factor profiles and diel cycle for a PMF <sub>combined</sub> 8-factor solution with $C_{PTR} = 0.9$ .....	320
Figure D.7: Non-parametric wind regression (NWR) for the 7 PMF <sub>combined</sub> factors, and the joint probability (SoFi Pro). The color scale is reversed rainbow.....	321

## Liste des tableaux

Tableau I.1 : Durée de vie de certains COV. Données issues de Atkinson (2000) et Atkinson and Arey (2003). Avec $[OH] = 2 \cdot 10^6$ molécules $\cdot$ cm $^{-3}$ sur 12h (journée), $[O_3] = 7 \cdot 10^{11}$ molécules $\cdot$ cm $^{-3}$ sur 24h, et $[NO_3] = 2.5 \cdot 5 \cdot 10^8$ molécules $\cdot$ cm $^{-3}$ sur 12h (nuit).....	47
Tableau II.1: Présentation des mesures long-terme de gaz réactifs et aérosols au SIRTA.....	72
Tableau II.2: Surface efficace d'absorption par longueur d'onde de l'AE33.....	76
Tableau II.3: Paramètres du PTR-MS et valeurs utilisées pour les mesures de 2020-2021.....	88
Tableau II.4: m/z mesurées et composés correspondants.....	90
Tableau II.5: Standards utilisés pour la calibration du PTR-MS en 2020-2022.....	92
Tableau II.6: Récapitulatif des dysfonctionnements du PTR-MS et maintenances effectuées du début des mesures à fin 2022.....	94
Tableau II.7: Constantes de réaction de protonation utilisées dans cette thèse.....	101
Tableau II.8: Valeurs de blanc (ncps) obtenues lors de calibrations à différentes humidités relatives.....	104
Tableau II.9: Valeurs de sensibilité (ncps/ppb) obtenues lors de calibrations à différentes humidités relatives.....	104
Tableau II.10: Limites de détection (LOD) et erreurs pour toutes les m/z mesurées moyennées sur toute la période.....	108
Tableau II.11: Paramètres du PTR-ToF-MS et valeurs en 2020-2021.....	113
Tableau II.12: Performances du PTR-ToF-MS du LSCE par rapport à la médiane de tous les instruments de l'intercomparaison.....	118
Tableau II.13: Contribution des COV aux m/z par saison.....	124
Tableau II.14: Récapitulatif des données du SIRTA disponibles pour cette thèse.....	129
Tableau III.1: List of mass-to-charge ratios measured, their corresponding name in this paper, possible fragmentation, reaction rate constants, mean and standard deviation of measured sensitivities, mean detection limit (LOD) and mean uncertainty.....	146
Tableau III.2: Specific m/z with different attributed compound contributions.....	148
Tableau III.3: Mean ( $\pm$ standard deviation) ppb values for isoprene, benzene, toluene, C8- and C9-aromatics for SIRTA and Paris sites (2020-2021) and for isoprene in summer 2020.....	161
Tableau V.1: Critères et sélections appliqués aux facteurs en sortie de PMF glissante. Les critères indiqués en italiques sont des critères de tri.....	194
Tableau V.2: Corrélations avec les traceurs externes des facteurs des PMF classique (Seas) et glissante (Roll) pour les périodes de transition au SIRTA.....	198
Tableau V.3: Erreur totale des facteurs de PMF glissante.....	200
Tableau V.4: Corrélations avec des marqueurs externes des facteurs de PMF glissante (G) et saisonnière (S) pour les différentes saisons et pour la période entière.....	204
Tableau VI.1: Criteria to select the C and p values for the combined PMF.....	236
Tableau VI.2: Criteria for runs selection during the bootstrap evaluation.....	242

## Liste des tableaux

Tableau VI.3: R <sup>2</sup> pearson correlations of resolved PMF <sub>combined</sub> factors with external variables and PMF <sub>PTRMS</sub> factors. R <sup>2</sup> > 0.4 are indicated in bold.....	245
Tableau VI.4: Correlations of HOA <sub>ACSM</sub> and traffic from the PMF <sub>combined</sub> with BC and gaseous external tracers.....	251
Tableau VI.5: Correlations of PMF <sub>ACSM</sub> factors with each other .....	251
Tableau VI.6: Correlations of PMF <sub>combined</sub> factors with each other .....	252
Tableau A.1: Comparaison entre coefficients de calibration des différents standards ainsi que la comparaison avec les coefficients de calibration de la bouteille NPL .....	287
Tableau A.2: Coefficients de calibration calculés pour les m/z calibrées, en fonction du standard et de la tension du détecteur .....	288
Tableau A.3: Répétabilité sur trois jours des mesures de la bouteille NPL .....	289
Tableau A.4: Comparaison calcul par les guidelines ACTRIS de 2014 et de 2022 pour la période septembre à décembre 2020.....	289
Tableau B.1: Instrument parameters throughout the 2-year measurement period .....	293
Tableau B.2: Standard canisters used for calibration throughout the 2-year measurement period .....	293
Tableau B.3: Sensitivity coefficients (ncps/ppb) throughout the 2020-2021 period.....	294
Tableau B.4: Sensitivities (ncps/ppb) obtained for calibrations at various RH.....	296
Tableau B.5: Mean and standard deviation values for target bottle measurements .....	297
Tableau B.6: Descriptive statistics obtained for 2020 and 2021. Values are in ppb .....	298
Tableau B.7: Percentage of occurrence of air mass clusters per season.....	299
Tableau B.8: Mean VOC levels (ppb) per cluster .....	299
Tableau B.9: Correlations of VOCs with external tracers in winter .....	300
Tableau D.1: PTR-Quad-MS m/z, main corresponding compound(s), mean detection limit (LOD), and mean error .....	316
Tableau D.2: f43 and f44 values for LO-OOA and MO-OOA resolved for 2012-2018 and for the PMF <sub>ACSM</sub> in this study .....	318

**Glossaire**

AASQA	Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air
ACSM	Aerosol Chemical Speciation Monitor
ACTRIS	Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure
AIS	Aérosol Inorganique Secondaire
AMS	Aerosol Mass Spectrometer
AO	Aérosol Organique
AOS	Aérosol Organique Secondaire
BBOA	Biomass Burning Organic Aerosol
BC	Black Carbon
BCff	Fossil fuel fraction of black carbon
BCwb	Wood burning fraction of black carbon
BLH	Boundary Layer Height
CAE	Chimie Atmosphérique Expérimentale
CAIS	Centre for Aerosol In-Situ
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CE	Collection Efficiency
CEA	Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives
CiGas	Centre d'expertise sur les gaz réactifs d'ACTRIS
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CMB	Chemical Mass Balance
COV	Composé Organique Volatil
COVO	Composé Organique Volatil Oxygéné
COVID19	COronaVirus Disease 19
CV	Coefficient de Variation
COA	Cooking-like Organic Aerosol DMS – DiMethylSulfide
COVNM	COV Non Méthanique

## Glossaire

DNPH	Dinitrophénylhydrazine
Ebas	ACTRIS database
EC	Elemental Carbon
ECAC	European Centre for Aerosol Calibration
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
EU	European Union
GC-FID	Gas Chromatography Flame Ionization Detector
GCU	Gas Calibration Unit
GIEC	Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCNM	HydroCarbones Non Methaniques
HOA	Hydrocarbon-like Organic Aerosol
HYSPLIT	Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory
IEPOX	Dihydropéroxydes
ISOPOOH	Hydroxy-hydropéroxydes
IdF	Ile-de-France
IE	Ionization Efficiency
IR	Infrarouge
IPSL	Institut Pierre Simon Laplace
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
LCSQA	Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air
LISA	Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
LSCE	Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement
LOD	Limit of Detection
LO-OOA	Less-Oxidized Oxygenated Organic Aerosol
LOQ	Limit of Quantification
MACR	Methacrolein
MAE	Mass Absorption Efficiency

## Glossaire

MOA	Marine Organic Aerosol
MO-OOA	More-Oxidized Oxygenated Organic Aerosol
MVK	Methyl Vinyl Ketone
NO <sub>x</sub>	Oxydes d'azote
NPL	National Physical Laboratory
NR-PM <sub>1</sub>	Non-Refractory submicron Particulate Matter
NWR	Non-parametric Wind Regression
OM	Organic Matter
PAN	Peroxyacetyl nitrate
PAR	Photosynthetically Active Radiation
PFA	Perfluoroalkoxy
PI	Principal investigator
PM	Particulate Matter
PMF	Positive Matrix Factorization
PTR-MS	Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer
PSI	Paul Scherrer Institute
RIE	Relative Ion Efficiency
RSD	Relative Standard Deviation
SEM	Secondary Electron Multiplier
SLCF	Short-Lived Climate Forcers
SIRTA	Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique
TEOM-FDMS	Tapered element oscillating monitor – filter dynamic measurement system
ToF	Time of Flight
UV	Ultraviolet

## Introduction générale

La pollution de l'air ambiant est un enjeu environnemental et sociétal majeur. Elle est notamment considérée comme responsable d'environ 47 000 morts chaque année en France (AMSE, 2021). Ces impacts sanitaires sont en grande partie liés à la présence de particules fines, dont les origines et le devenir dans l'atmosphère sont encore mal connus. En effet, en raison de leurs multiples sources d'émission naturelles (émissions marines, volcaniques et désertiques) et anthropiques (combustion, agriculture), ainsi que les processus de formation secondaire à partir de précurseurs gazeux, les aérosols sont composés d'un mélange complexe constitué notamment d'ions inorganiques, de molécules organiques, de carbone suie et de métaux. Outre les effets délétères sur la santé, ces différents composants possèdent également des propriétés radiatives pouvant participer significativement au dérèglement climatique. De ce fait, il est crucial de mieux connaître la composition et les sources des particules afin d'orienter les politiques publiques pour une meilleure maîtrise de la qualité de l'air.

Depuis une cinquantaine d'années, l'émergence de la chimie atmosphérique comme domaine de recherche à part entière a notamment permis de mettre en évidence le rôle majeur joué par les composés organiques au sein de la pollution de l'air. De nombreuses études se sont alors attachées à identifier et quantifier les sources des aérosols organiques, révélant la contribution importante et souvent majoritaire de la fraction secondaire (Jimenez et al., 2009; Crippa et al., 2014). Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont principalement formés par oxydation de précurseurs gazeux par les oxydants de l'atmosphère, ces réactions dépendent en outre du rayonnement solaire. La formation d'AOS dépend donc des conditions ambiantes (température, rayonnement solaire, présence d'oxydants), ainsi que de la nature et niveaux des précurseurs, les composés organiques volatils (COV).

L'infrastructure de recherche ACTRIS regroupe des stations de mesure et des plateformes d'exploration pour l'étude des composés traces réactifs de l'atmosphère et des nuages à travers toute l'Europe, fournissant des jeux de données de haute qualité à diverses communautés d'utilisateurs. En particulier, les mesures long-termes d'aérosols, gaz traces et nuages dans divers environnements (urbain, rural, côtier, montagnard) permettent d'améliorer la caractérisation de ces composants. Si les observations in situ et en continu des propriétés physico-chimiques des aérosols sont relativement bien développées, il n'existe que très peu de mesure en ligne de COV, en particulier incluant des COV oxygénés (Solberg et al, 2021). De plus, ces mesures sont principalement implémentées en environnement rural. Or la présence d'oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) pouvant

modifier ou catalyser ces réactions et leurs concentrations étant plus importantes en milieu urbain proche des sources anthropiques, il est donc important de mettre en œuvre des mesures de COV en environnement proche urbain.

L'Ile-de-France est une région densément peuplée, avec 12 millions d'habitants dans 2% du territoire, et présente des disparités importantes en termes d'activités humaines, impliquant des sources de pollution potentiellement diverses dans la région. La station du SIRTA, située à une vingtaine de kilomètres du centre de Paris, et représentative des conditions de fond régional, est intégrée à ACTRIS et héberge des mesures d'aérosols et de gaz inorganiques depuis une dizaine d'années. Par le passé, des mesures offlines de COV (2 fois par semaine) ont permis un suivi des niveaux entre 2012 et 2018, mais ne permettent pas d'étudier les variabilités à échelle plus fine, notamment les variations journalières.

Dans ce contexte, la présente thèse de doctorat vise à améliorer les connaissances sur la pollution organique en Ile-de-France. Cela passe par l'implémentation de mesures en ligne de COV venant compléter les mesures atmosphériques existantes au SIRTA, ainsi que l'application et l'évaluation de méthodologies de déconvolution des sources de polluants organiques adaptées au long-terme.

Le premier objectif de cette thèse consiste ainsi à mettre en place un spectromètre de masse (PTR-MS) à la station du SIRTA, permettant d'analyser un large panel de composés organiques volatils. Au démarrage de la thèse, une seule station ACTRIS était équipée de ce type d'instruments pour des mesures sur le long-terme (Hyytiälä, Finlande). Très peu le sont encore aujourd'hui, mais différents sites prévoient de le faire dans un futur proche ; ce travail est donc précurseur et s'inscrit dans les objectifs opérationnels d'ACTRIS. Une attention particulière est portée aux procédures d'assurance et contrôle qualité des données. Le travail de validation ainsi effectué permet de répondre aux exigences d'une infrastructure de recherche telle qu'ACTRIS pour la fourniture de données et de services à haute valeur ajoutée.

L'instrument utilisé ici (équipé d'un détecteur de type « quadripôle ») présente en revanche des limites pour l'identification, la séparation et/ou la quantification de certains composés, en particulier il ne permet pas la quantification des alcanes et alcènes légers, la séparation et identification des composés isobares, ni la quantification des composés dont le rapport masse-sur-charge ( $m/z$ ) est supérieur à 160. Pour pallier cela et permettre la spéciation de certaines  $m/z$ , des campagnes de mesure ont été effectuées en 2020 en déployant deux chromatographies en phase gazeuse et un autre spectromètre de masse

à résolution massique plus fine et à meilleure sensibilité (équipé d'un détecteur de type « temps de vol »).

Les données ainsi obtenues ont permis de caractériser les COV en Île-de-France, en étudiant leurs variabilités journalière et saisonnière, en les mettant en lien avec les variables météorologiques (température, humidité relative, vent, rayonnement solaire), ainsi qu'en étudiant l'impact de l'origine des masses sur les niveaux observés. La période d'étude comprenant les confinements de 2020, leur potentielle influence sur les COV a également été investiguée.

Le second objectif de cette thèse vise à améliorer la compréhension des sources et mécanismes de formation de l'aérosol organique mesuré au SIRTA. Pour identifier et quantifier les sources contribuant aux niveaux des polluants organiques, le modèle source-récepteur Positive Matrix Factorisation (PMF) est communément utilisé. Cet outil permet d'attribuer aux mesures ambiantes des facteurs définis par un profil de composition chimique et une contribution massique, qui peuvent varier au cours du temps. Afin de prendre en compte cette variabilité à long-terme, une nouvelle méthodologie, consistant à appliquer l'analyse sur une courte fenêtre temporelle qui se déplace tout au long de la période d'étude, a été proposée récemment (Parworth et al., 2015; Canonaco et al., 2021). Au cours de cette thèse, cette méthode a pu être testée sur un jeu de données d'un peu plus d'un an de l'aérosol organique mesuré par spectrométrie de masse (ACSM) au SIRTA. Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une large étude européenne sur la composition et les sources de l'aérosol organique (Action COST COLOSSAL) et comparée avec une analyse « classique » sur la même période (Zhang et al., 2019).

Une autre limitation pour l'analyse PMF des données de l'ACSM est la difficulté à expliquer l'aérosol organique secondaire (AOS) car il provient de (trans)formations dans l'atmosphère et il est ainsi difficile de le relier à ses sources. Pour surmonter ce problème, l'utilisation de traceurs organiques, comme les précurseurs gazeux (COV), comme information complémentaires aux mesures de la phase particulaire, s'est avérée être une piste prometteuse (Slowik et al., 2010; Crippa et al., 2013b). Pour évaluer cette méthodologie sur des instruments mesurant les composés organiques sur le long terme et pour mieux caractériser l'AOS au SIRTA, la dernière tâche de cette thèse a consisté en une étude de détermination des sources des composés organiques à partir d'un jeu de données combinant les mesures ACSM et PTR-MS réalisées en été 2020. Le choix de cette période estivale repose sur le fait qu'en raison du fort rayonnement solaire impliquant une photochimie importante, la part de l'AOS est attendue comme ultra-majoritaire en cette saison. La méthode utilisée ici est particulièrement ambitieuse car il est nécessaire

d'harmoniser les données de deux instruments différents, tout en prenant en compte les spécificités de chacun d'eux. De plus, cette méthodologie n'a encore jamais été appliquée à un jeu de données ACSM et PTR-MS tous deux équipés de détecteur de type « quadripôle ». La méthode a donc dû être adaptée à ce jeu de données spécifique, et pour mieux interpréter les résultats obtenus, ceux-ci ont été mis en lien avec les variables météorologiques, des traceurs externes de sources, ainsi qu'avec les données additionnelles des campagnes de mesure.

D'une manière générale, l'ensemble des travaux de thèse présentés ici a permis de défricher les verrous techniques et scientifiques pour la mise en œuvre de mesures PTR-MS sur le long-terme, ainsi que les méthodologies de traitement de données associées, au sein de l'infrastructure de recherche ACTRIS. Les résultats obtenus apportent également une meilleure compréhension des origines et mécanismes de transformation des polluants organiques atmosphériques en région Ile de France.

**CHAPITRE I – CONTEXTE  
SCIENTIFIQUE, ETAT DE L'ART ET  
OBJECTIFS DE THESE**



## **I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse**

Les premières mentions de pollution de l'air remontent à la Grèce et Rome antiques, où les habitants se plaignaient de cette pollution. Elle commence à vraiment être problématique à partir de la révolution industrielle, en raison de l'utilisation importante de charbon dans les industries en Europe et aux Etats-Unis notamment. Mais ce n'est qu'à partir du milieu du vingtième siècle, avec les premiers épisodes de pollution comme le *smog* londonien (contraction de *smoke* – fumée – et *fog* – brouillard), qu'il devient clair que la pollution de l'air peut avoir des effets néfastes sur la santé et que des lois devraient être mises en place pour la diminuer. Après la Seconde Guerre Mondiale apparaissent d'autres problèmes tels que les pluies acides, le trou dans la couche d'ozone, le changement climatique, qui nécessitent des mesures politiques et législatives plus globales (Mosley, 2014).

La pollution de l'air est maintenant définie par Santé Publique France comme « un ensemble de gaz et de particules en suspension présents dans l'air (intérieur ou extérieur) dont les niveaux de concentration varient en fonction des émissions et des conditions météorologiques, et qui sont nuisibles pour la santé et l'environnement ». Ce chapitre présente en premier lieu un rapide état des connaissances sur les composés organiques, gazeux et particulaires, et leur rôle dans la chimie de l'atmosphère, de leur émission à leur dépôt, en passant par leurs transformations chimiques, leurs impacts et leur mesure. La seconde partie du chapitre dresse un état de l'art sur la pollution atmosphérique en Ile-de-France, où les précédents travaux de caractérisation de cette région et des sources de polluants organiques seront présentés. Enfin, la troisième et dernière partie synthétise le contexte de cette étude pour mettre en évidence les questions encore ouvertes qui mèneront aux objectifs de thèse et la stratégie mise en œuvre pour y répondre.

### **I.1. Contexte scientifique**

#### **I.1.1. La composition de l'atmosphère**

L'atmosphère terrestre est composée de plusieurs couches dont la plus basse est la troposphère et correspond à celle dans laquelle nous vivons. Elle s'étend sur environ 10 km de hauteur et représente 80% de la masse totale de l'atmosphère. La troposphère est constituée essentiellement de diazote (78%) et de dioxygène (21%), avec une part de

vapeur d'eau en moyenne d'environ 0.33%. Elle contient également des « constituants mineurs atmosphériques » qui sont des composés traces, présents à hauteur de quelques parties par trilliards (ppt) à quelques parties par millions (ppm), voire centaines de ppm pour le dioxyde de carbone. Malgré leurs concentrations très faibles, ces composés traces jouent un rôle important sur l'environnement, en particulier sur le climat, la qualité de l'air et la santé.

Parmi ces constituants, on distingue généralement les composés gazeux des particules. La Figure I.1 schématise les différents processus (émissions, mélange, transformations, transport, dépôts) régissant les origines, niveaux et le devenir d'une sélection d'espèces gazeuses d'intérêt en chimie atmosphérique. Certains de ces constituants, tels que le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) et le méthane ( $\text{CH}_4$ ), sont particulièrement stables dans l'atmosphère, et leur accumulation induit donc des effets à long terme sur le climat, en particulier vis-à-vis de l'augmentation de l'effet de serre. Les autres composés présentent une réactivité plus importante, leur conférant une durée de vie relativement faible (de quelques heures à quelques jours). Ces composés peuvent néanmoins avoir un impact climatique et/ou présenter des risques sanitaires importants, justifiant la nécessité d'une surveillance réglementaire aussi bien en zone d'émission qu'en site de fond (e.g., Directive 2008/50/CE au niveau européen<sup>1</sup>). C'est notamment le cas du dioxyde de soufre ( $\text{SO}_2$ ), du monoxyde de carbone (CO), ainsi que des oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ , défini comme la somme de NO et  $\text{NO}_2$ ). Une fois émis, ces composés vont s'oxyder dans l'atmosphère, plus ou moins rapidement, en fonction notamment de l'intensité des différents processus (photo-)chimiques mis en jeu et de l'abondance de composés oxydant, tel que l'ozone ou le radical OH. La combinaison des produits d'oxydation ainsi formés (tels que  $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$  ou  $\text{HNO}_3^-$ ) avec d'autres espèces gazeuses (typiquement  $\text{NH}_3$ ) peut ensuite conduire à la formation de clusters (de taille nanométrique) pouvant agir comme noyaux de nucléation de particules atmosphériques (e.g., Wang et al., 2020). Il en résulte la formation d'aérosols inorganiques secondaires (AIS), qui peuvent aussi se trouver en mélange interne avec d'autres types d'aérosols par condensation sur des particules préexistantes.

---

<sup>1</sup><https://www.legifrance.gouv.fr/jorf/id/JORFTEXT000018984836/>

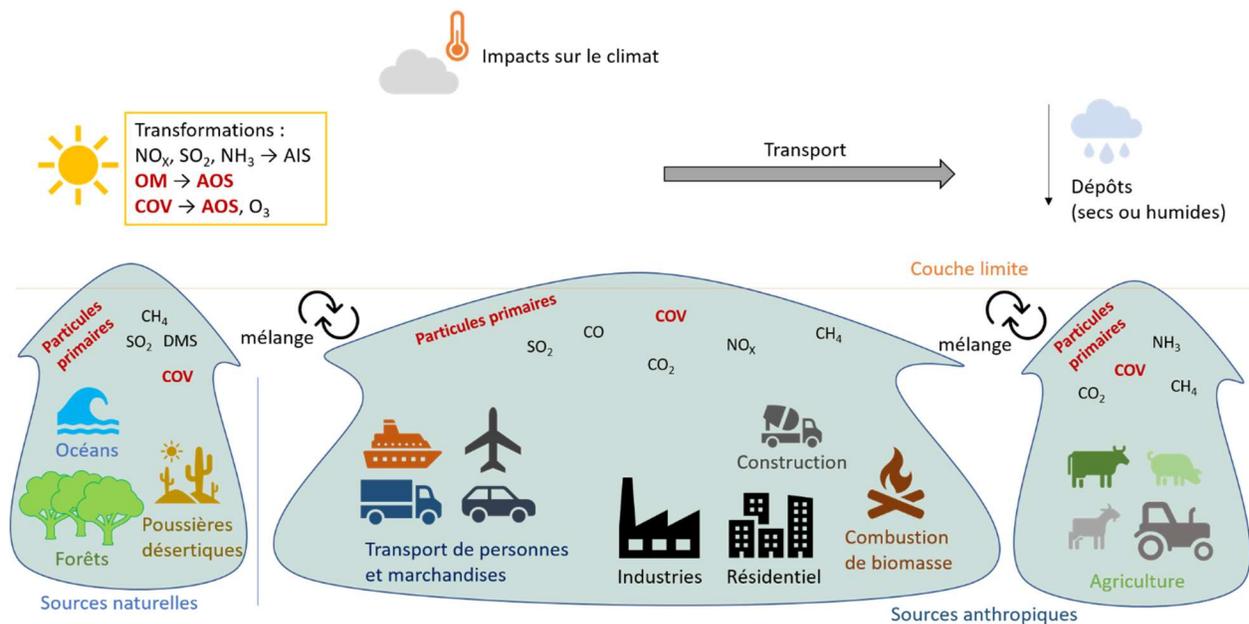


Figure I.1. Représentation schématique des émissions, transformations, devenirs et impacts des polluants dans l'atmosphère. Les composés d'intérêt au centre de cette étude sont indiqués en rouge

Il en va de même des composés organiques volatils (COVs) dont les produits d'oxydation peuvent présenter des pressions de vapeur saturante suffisamment faibles pour condenser en phase particulaire et former des aérosols organiques secondaires (AOS). En raison de la diversité de leurs sources d'émissions et des possibles mécanismes de (trans-)formation, les composés organiques constituent une fraction aussi importante que complexe des polluants atmosphériques (Goldstein and Galbally, 2007). Ces composés font l'objet de la présente thèse de doctorat. La section suivante s'attache à décrire brièvement leurs natures et origines.

## I.1.2. Composés organiques : définitions

### I.1.2.1. Les composés organiques volatils

Les composés organiques volatils sont constitués d'au moins un atome de carbone et un atome d'hydrogène et se trouvent à l'état gazeux à température ambiante, ce qui regroupe une large variété de composés. A titre non exhaustif, on peut citer les familles des alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques, nitriles, aldéhydes, cétones, alcools, etc. Les composés de cette étude peuvent être séparés en deux grands groupes, les hydrocarbonés, dont les biogéniques, et les oxygénés qui sont rapidement présentés ici. Dans la suite de ce mémoire, le méthane sera exclu de l'appellation « composés

organiques volatils » (COV), en raison de sa durée de vie bien plus élevée (une dizaine d'années ; Delmas et al, 2005 ; Seinfeld and Pandis, 2006).

Les composés hydrocarbonés non méthaniques (HCNM) aussi dénommés Hydrocarbures (HC) sont composés uniquement de carbone et d'hydrogène. Ils comprennent des sous familles comme les alcanes, alcènes et alcynes pouvant être linéaires ou cycliques. Les alcanes sont des composés saturés, tandis que les alcènes contiennent au moins une liaison double. Les composés aromatiques sont des HCNM particuliers, définis comme ayant un cycle avec une alternance de liaisons simples et doubles. Des exemples de ces hydrocarbures sont donnés sur la Figure I.2 ci-dessous.

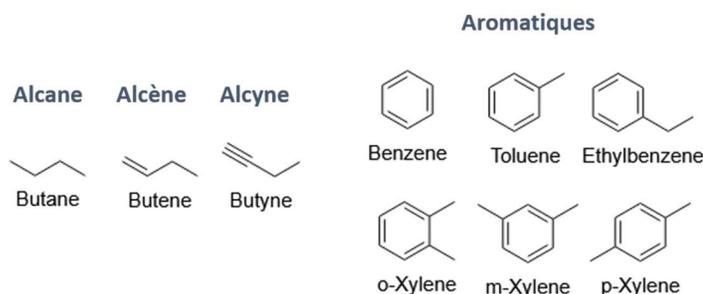


Figure I.2: Exemples d'alcanes, alcènes et alcynes et aromatiques

D'autres composés hydrocarbonés particuliers sont les terpènes constitués d'un ou plusieurs squelettes de l'isoprène. Les monoterpènes sont constitués de deux de ces squelettes, tandis que les sesquiterpènes sont constitués de trois squelettes. L'isoprène et des exemples de monoterpènes sont illustrés par la Figure I.3.

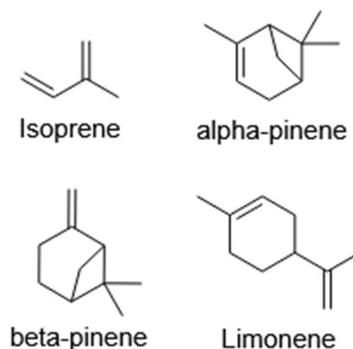


Figure I.3: Représentation de l'isoprène et de certains monoterpènes

Les composés oxygénés (COVO) contiennent, en plus des atomes de carbone et d'hydrogène, au moins un atome d'oxygène. Ces molécules, en particulier les alcools, les aldéhydes, les acides carboxyliques et les cétones, sont importantes dans la présente étude de par leur abondance dans l'atmosphère et/ou pour leur réactivité. Un exemple de chacune de ces familles est donné Figure I.4.

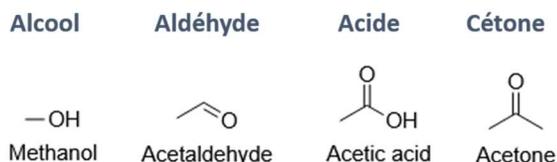


Figure I.4: Exemples de COV oxygénés

### I.1.2.2. Les aérosols

Le mélange de particules, solides ou liquides, en suspension dans l'air est appelé « aérosol ». Ces particules sont de formes différentes et leur taille varie de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Le terme «  $PM_x$  » fait référence à la concentration massique des aérosols dont le diamètre aérodynamique est inférieur à  $x$   $\mu m$ . Ainsi, la réglementation en vigueur fixe des valeurs limites à ne pas dépasser pour les  $PM_{10}$  et les  $PM_{2.5}$  (Directive 2008/50/CE). En raison de leur capacité à s'introduire plus profondément dans le système respiratoire, les particules submicroniques ( $PM_1$  et  $PM_{0.1}$ ) font également l'objet d'une attention croissante au sein de la communauté scientifique mais aussi de la part des pouvoirs publics. Ces fractions particulières sont constituées d'un mélange de matière organique, de carbone élémentaire (EC) et de constituants inorganiques, dont des espèces ioniques, des poussières minérales et des métaux. Les aérosols fins ( $PM_{2.5}$  ou  $PM_1$ ), auxquels nous nous intéressons particulièrement ici, sont constitués principalement de matière carbonée et d'espèces inorganiques hydrosolubles (CITEPA, 2022 ; Bressi et al., 2021).

Comme évoqué ci-dessus, la fraction inorganique de l'aérosol fin est constituée d'une part significative d'espèces ioniques, telles que le sulfate ( $SO_4^{2-}$ ), le nitrate ( $NO_3^-$ ) et l'ammonium ( $NH_4^+$ ). La matière carbonée est elle généralement séparée entre carbone suie (également connu sous les noms de carbone élémentaire ou *black carbon*) et carbone organique. Ce dernier (OC pour *organic carbon*) désigne l'ensemble des atomes de carbone présent dans les molécules organiques en phase particulaire. L'OC comprend une

multitude de composés plus ou moins fonctionnalisés, avec des réactivités et propriétés physico-chimiques diverses, ce qui rend leur caractérisation compliquée (Jacobson et al, 2000). Le terme « matière organique » (OM pour *organic matter*) prend en compte tous les atomes présents dans les molécules organiques, notamment l'oxygène, l'hydrogène et l'azote. Le rapport OM/OC peut être utilisé pour caractériser les différents milieux, en environnement urbain un ratio OM/OC de  $1.6 \pm 0.2$  est considéré comme représentatif, tandis que plus éloigné des sources, ce ratio est estimé à 2.1 (Turpin et Lim, 2001). Dans ce manuscrit, la fraction organique de l'aérosol sera désignée comme aérosol organique (AO) ou matière organique (OM). Du fait qu'ils contiennent une multitude de composés très divers, la composition chimique des aérosols organiques est encore assez méconnue.

Au cours des deux dernières décennies, la communauté scientifique s'est notamment attachée à mieux caractériser les aérosols organiques en fonction d'une part de leur pression de vapeur saturante et d'autre part des principales fonctions chimiques qu'ils contiennent. En particulier, l'étude de leur répartition entre phases gazeuse et particulaire et leur classification en différentes familles de volatilité (Robinson et al., 2007) permet aujourd'hui d'améliorer la qualité des modèles de simulation numérique. En outre, le développement des spectromètres de masse pour aérosols a conduit à décrire l'OA selon différentes sous-fractions présentant des groupements fonctionnels relativement spécifiques, pouvant nous renseigner sur leurs sources d'émission ou sur leurs mécanismes de formation (Zhang et al., 2005).

### **I.1.3. Les sources de composés organiques**

Avant de se focaliser sur les sources de composés organiques, une rapide présentation générale des sources des composés trace est donné ici.

Les composés trace atmosphériques peuvent être émis par des sources naturelles ou anthropiques. Parmi les sources liées à l'activité humaine, les sources de combustion sont importantes, telles que le trafic automobile et maritime, la combustion de biomasse et les industries. Ces sources de combustion vont émettre des polluants gazeux comme les COV aromatiques (benzène, toluène, xylènes, ...) et oxygénés (furanes, diols, ...), les oxydes d'azote ( $\text{NO}_x$ ) et, dans une moindre mesure aujourd'hui, du dioxyde de soufre. Elles émettent également du carbone élémentaire et de l'aérosol organique primaire. Les particules et le carbone élémentaire peuvent aussi être remis en suspension par le trafic routier. Les sources de combustion sont de plus indirectement responsables de concentrations importantes d'aérosol organique secondaire, formé notamment par l'oxydation des COV aromatiques et oxygénés. D'autres sources anthropiques comme les

déchets, les chantiers de construction et l'agriculture émettent divers polluants gazeux et particulaires comme de l'ammoniac, du méthane, des COV, des particules primaires. Enfin, les sources primaires naturelles incluent notamment des émissions par la biosphère (océans, forêts) de COV (isoprène, terpènes, COVO pour la végétation, diméthylsulfide (DMS) pour les océans) et sels de mer principalement, des poussières désertiques peuvent être mises en suspension, et enfin les éruptions volcaniques sont une source ponctuelle importante de composés soufrés comme le  $\text{SO}_2$ . Les prochaines sections vont davantage détailler les sources des composés étudiés lors de cette thèse, à savoir les COV et les aérosols organiques.

### I.1.3.1. Les sources de COV

A l'échelle globale, les émissions naturelles des écosystèmes terrestres et marins constituent environ 90% des émissions de COV, principalement dues à la végétation (Guenther et al., 1993; Delmas et al, 2005; Goldstein and Galbally, 2007; Kansal, 2009). Les émissions totales annuelles sont ainsi estimées à 1300 Tg C, dont environ 1/3 correspond à l'isoprène. Au niveau du territoire français métropolitain, ces émissions dites « biogéniques » s'élèvent à un peu plus de 1400 kt en 2020, ce qui représente environ 70% des émissions totales de COVNM (CITEPA, 2022).

L'isoprène et les terpènes sont les principaux NMHC émis par la végétation, dans un mécanisme de protection contre le stress induit par les températures élevées et contre les insectes par exemple (Kansal, 2009). L'émission d'isoprène et de monoterpènes par les plantes est influencée par la température et le rayonnement solaire (en particulier le paramètre PAR, pour *photosynthetically active radiation*) (Guenther et al., 1993, 1995, 2012). Les émissions d'isoprène augmentent exponentiellement lorsque la température à la surface de la feuille augmente, jusqu'à 30°C, et continue d'augmenter pour atteindre le taux d'émission maximal à 40°C. Les émissions d'isoprène croissent également lorsque PAR augmente jusqu'à un point de saturation autour de 700-900  $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  (Guenther et al., 1993).

La dépendance des émissions de monoterpènes à la température de la feuille dépend, entre autres, du monoterpène et de la plante. Cette relation est également reliée à la pression de vapeur des monoterpènes, mais de manière générale le taux d'émission croît exponentiellement avec l'augmentation de la température (Guenther et al., 1993, 1995).

En revanche, en milieu urbain et périurbain, les sources anthropiques de COV sont importantes, voire majoritaires. Le CITEPA estime qu'en France la principale source anthropique d'émissions de COVNM en 2020 était l'agriculture (43%), avant l'utilisation

de solvants (31%) au sein du secteur résidentiel/tertiaire et du secteur industriel. La combustion de biomasse au niveau domestique (chauffage résidentiel au bois) contribue également de manière très significative aux émissions du secteur résidentiel/tertiaire (CITEPA, 2022).

En France (mais également en Europe), les émissions de COVNM sont en baisse depuis 1990, en particulier entre 1990 et 2009 (Figure I.5). En effet, alors que les émissions de COVNM annuelles totales pour la France s'élevaient à 2906 kt en 1990, en 2020 elles étaient égales à 939 et en 2021 estimées à 967 kt (CITEPA, 2022). Cette baisse est notamment expliquée par le transport routier (-94% entre 1990 et 2020), en raison de l'efficacité des pots catalytiques pour les émissions par échappement et de la performance des filtres à charbon pour les évaporations dans les réservoirs. On constate également une baisse des émissions du secteur résidentiel/tertiaire (-65%) due au remplacement des produits contenant des solvants par des produits qui n'en contiennent pas, et aux progrès dans le domaine du chauffage au bois. Une diminution est notable dans l'industrie manufacturière (-64%), dans la transformation d'énergie (-91%) et pour les activités agricoles et de sylviculture (-12%).

Evolution des émissions dans l'air de COVNM depuis 1990 en France (Métropole)

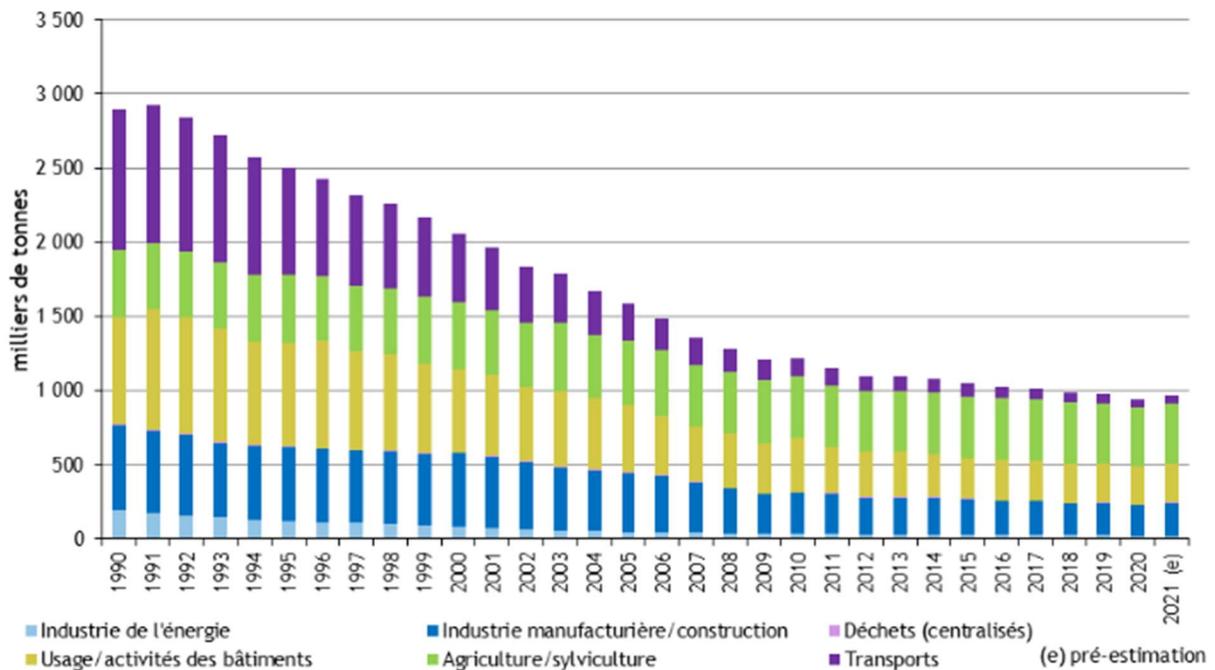


Figure I.5: Evolution des émissions atmosphériques par secteur d'activité des COVNM entre 1990 et 2021 en France métropolitaine (CITEPA, 2022)

En 1990, les transports contribuaient à 33% des émissions de COVNM, tandis qu'en 2020, ils ne contribuent plus qu'à hauteur de 6% (CITEPA, 2022). En revanche, la part des activités agricoles a bien augmenté, passant de 16% en 1990 à 43% en 2020. Les contributions des autres secteurs, c'est-à-dire les secteurs industriels, du bâtiment, et de l'énergie, ont peu varié. A noter que les incertitudes sur ces résultats ont été estimées à 25% pour les COVNM.

### **I.1.3.2. Les sources des aérosols organiques**

Comme les COV, les aérosols organiques (AO) peuvent être d'origine primaire ou secondaire. Les aérosols organiques primaires sont directement issus d'émissions de différentes sources anthropiques comme la combustion de fuel fossile et de biomasse, la cuisson des aliments (restaurant, barbecue), les activités industrielles, le transport maritime, et l'incinération des déchets. Ils peuvent également être émis par des sources naturelles comme les embruns marins, les émissions de la végétation et l'activité biologique (Wiedinmyer et al., 2004 ; Carslaw et al., 2010). En Europe, les sources primaires contribuent environ à 40%, mais leur part a une variabilité spatiale et temporelle importante (Lanz et al., 2010; Crippa et al., 2014). Une étude sur 17 sites en Europe couvrant les différentes saisons a montré que le trafic routier contribue à 11% à l'AO total et varie peu en fonction des saisons, la combustion de biomasse représente 12% de la masse totale d'AO et correspond au chauffage au bois en hiver, et à différentes sources (feux, combustion de déchets, ...) les autres saisons (Crippa et al., 2014). Enfin, les activités de cuisson ont contribué pour 15% mais sont importantes surtout pour des sites urbains (Crippa et al., 2014).

Les aérosols organiques secondaires (AOS) sont formés par des processus chimiques complexes impliquant l'oxydation de COV biogéniques ou anthropiques (décrits dans la section 1.4.3), mais également l'évaporation d'aérosols organiques primaires qui peuvent ensuite être oxydés en phase gazeuse avant de recondenser en phase particulaire (Hallquist et al., 2009). Les processus impliqués ici comprennent ainsi des réactions multiphasiques, telles que l'oxydation en phase gazeuse, aqueuse ou condensée ou des réactions hétérogènes entre toutes ces phases (Donahue et al., 2013).

## I.1.4. Processus physiques et chimiques

### I.1.4.1. La dynamique atmosphérique

Les conditions météorologiques jouent un rôle primordial sur les émissions de polluants et les processus de transformations atmosphériques. Par exemple, si les périodes froides sont généralement associées à une augmentation de l'intensité de certaines sources primaires (e.g., chauffage résidentiel) et des processus de condensation, les températures élevées induisent communément une amplification des mécanismes secondaires au sein du réacteur atmosphérique. Les taux d'ensoleillement et d'humidité relative sont également des paramètres clés dans la formation de polluants secondaires. Par ailleurs, la direction et la vitesse du vent influencent fortement le transport et le mélange des polluants et des masses d'air. En particulier, des conditions de vent faible et d'atmosphère stable favorisent l'accumulation de la pollution au sein de la couche de mélange (appelée aussi couche limite) juste au-dessus de la surface.

La dynamique de cette couche limite est importante pour comprendre le devenir des polluants émis dans la troposphère. Cette couche limite, ou couche de mélange, est caractérisée par des turbulences responsables du transport vertical et horizontal et du mélange entre les composés. La couche limite est dilatée avec l'augmentation de température, elle est donc maximale en journée et en été, et minimale la nuit et en hiver (Figure I.6). Plus la couche de mélange est épaisse, plus les polluants sont dilués ; à l'inverse plus la couche est fine, plus les polluants sont concentrés. A émission égale, cette dynamique conduit ainsi à des concentrations plus élevées la nuit et en hiver et plus faibles en journée et en été.

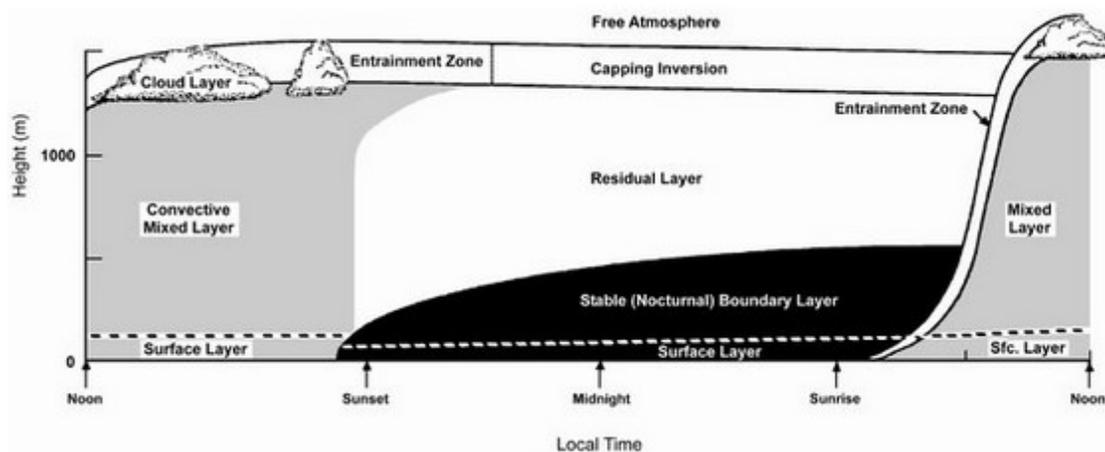


Figure I.6: Représentation schématique de l'évolution de la couche limite dans une journée (Stull, 1988)

De plus, un phénomène d'inversion de température apparaît, surtout en hiver, dans la couche limite. Ainsi, le gradient de température, au lieu d'être continuellement négatif au sein de la troposphère, est positif sur les premières dizaines ou centaines de mètres sur la surface terrestre. Il en résulte une couche d'air chaud se trouvant au-dessus de l'air froid qui agit comme un couvercle empêchant les polluants de se diluer verticalement. Cette configuration est alors favorable à l'accumulation de polluants et donc à la survenue de pics de pollution.

#### **I.1.4.2. Les oxydants dans la troposphère**

La troposphère étant un milieu oxydant, les espèces présentes sont soumises à des transformations chimiques conduisant, pour la majeure partie, à l'oxydation progressive des éléments. Les oxydants de l'atmosphère sont présents sous forme moléculaire (ozone, nitrate de peroxyacétyle, ...) ou radicalaire (OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, ...).

Les réactions qui ont lieu dans l'atmosphère sont souvent des réactions de photolyse, c'est-à-dire initiées ou catalysées par le rayonnement solaire, qui mènent à la production d'espèces radicalaires réactives, et initient les phénomènes d'oxydation.

Le radical hydroxyle (OH) est le principal oxydant diurne de la troposphère et joue donc un rôle essentiel dans la chimie de l'atmosphère. Il est formé à l'échelle globale essentiellement par photolyse de l'ozone (Delmas et al, 2005) :



Cette espèce a une très courte durée de vie (inférieure à la seconde), mais son taux de production est très élevé, il en résulte en journée un équilibre estimé en moyenne à 10<sup>6</sup> molécules.cm<sup>-3</sup> (Delmas et al, 2005). Sa concentration dépend de différents paramètres (teneurs en précurseurs, en vapeur d'eau, et intensité lumineuse) et présente donc une variabilité spatiale et temporelle importante.

En plus de OH, les principaux oxydants sont l'ozone et le nitrate radicalaire. La photodissociation de NO<sub>2</sub> est la principale origine de formation de l'ozone dans la troposphère. Le dioxyde d'azote se photolyse pour former O(<sup>3</sup>P) qui réagit rapidement avec O<sub>2</sub> pour produire de l'ozone (Delmas et al, 2005) :



L'ozone formé peut également réagir avec NO pour reformer du NO<sub>2</sub> :



Ce cycle photochimique à l'équilibre est appelé cycle de Leighton, il dépend du taux de NO<sub>x</sub> et de la fréquence de photolyse de NO<sub>2</sub>. A l'état stationnaire de ce cycle, la concentration d'ozone est calculée par :

$$[\text{O}_3] = \frac{j_{\text{NO}_2}[\text{NO}_2]}{k[\text{NO}]} \quad (1.6)$$

Avec  $j_{\text{NO}_2}$  le coefficient de réaction de la photolyse de NO<sub>2</sub> et  $k$  celui de la réaction de NO et de O<sub>3</sub>.

En revanche, ce cycle peut être perturbé par d'autres transformations, impliquant notamment les composés organiques volatils (COV). Ces perturbations peuvent causer une conversion de NO en NO<sub>2</sub> sans consommation d'O<sub>3</sub>, ce qui aura pour conséquence une accumulation d'ozone dans la troposphère (Figure I.7). L'ozone est un oxydant actif de jour et de nuit.

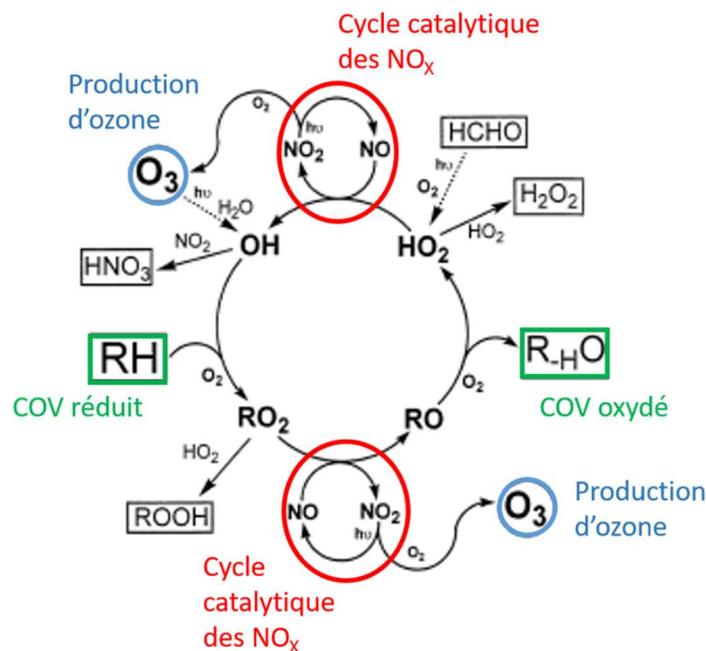


Figure I.7: Représentation schématique de l'oxydation d'hydrocarbures génériques RH par les radicaux et l'impact des NO<sub>x</sub> sur la production d'ozone (adapté de Jenkin et Clemitshaw, 2000)

Pour la production d'ozone, on distingue le régime limité en COV (*VOC limited*), limité en NO<sub>x</sub> (*NO<sub>x</sub> limited*) et régime standard (Figure I.8).

Le régime limité en COV, alors saturé en NO<sub>x</sub>, peut se trouver en zone urbaine, où les concentrations de NO<sub>x</sub> sont importantes. Dans ces conditions, c'est l'évolution de la concentration de COV qui détermine la production d'ozone, les variations de NO<sub>x</sub> ayant peu d'effet.

Le régime limité en NO<sub>x</sub>, où le rapport COV/NO<sub>x</sub> est important, se rencontre en zone rurale, où la concentration en NO<sub>x</sub> est faible par rapport à celle de COV. Ici, la concentration d'ozone évolue quasi linéairement avec la concentration de NO<sub>x</sub>, les variations de rapport de mélange de COV ont peu d'effet sur la production d'ozone.

Enfin, le régime standard est caractérisé par un rapport COV/NO<sub>x</sub> de 8/1 (voir Figure I.8); la concentration d'ozone augmente si les COV et NO<sub>x</sub> augmentent simultanément et inversement, elle diminue si les COV et NO<sub>x</sub> diminuent.

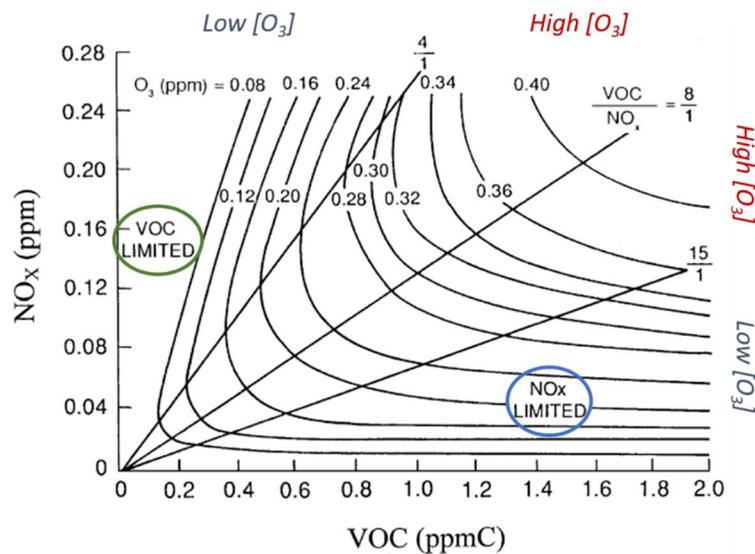


Figure I.8: Diagramme isoplète de l'ozone en fonction des rapports de mélange de COV et NO<sub>x</sub> (adapté de Jenkin et Clemitshaw, 2000)

La réactivité<sup>2</sup> OH des COV et du NO<sub>2</sub> est aujourd'hui préférée à leur concentration pour évaluer la production d'ozone (Ehlers et al., 2016), et les conditions ambiantes (niveaux et réactivités) de ces composés ont changé depuis les années 1990. Une simulation de masse d'air typique de 1994 partant des conditions « tunnel » et s'éloignant de la ville vers la

<sup>2</sup>La réactivité est calculée comme  $R_{VOC} = \sum(k_{OH+VOC_i} \cdot [VOC_i])$  avec k la constante de vitesse de la réaction du COV<sub>i</sub> avec OH

forêt a été comparée avec une masse d'air typique des conditions de 2014, en termes de production locale d'ozone (Figure I.9).

Les conditions de réactivité de départ de cette masse d'air sont ainsi différentes pour les deux cas ( $R_{NO_2} = 70 \text{ s}^{-1}$  et  $R_{VOC} = 100 \text{ s}^{-1}$  en 1994 vs  $R_{NO_2} = 35 \text{ s}^{-1}$  et  $R_{VOC} = 6.5 \text{ s}^{-1}$  pour 2014) et la trajectoire de celle de 1994 implique une plus forte production d'ozone en raison de l'émission importante de COV (notamment HC) par le trafic routier à cette époque. En 2014, les teneurs en COV et  $NO_2$  en proche trafic sont plus faibles, la production augmente à l'approche de la forêt en raison de l'émission de COV biogéniques.

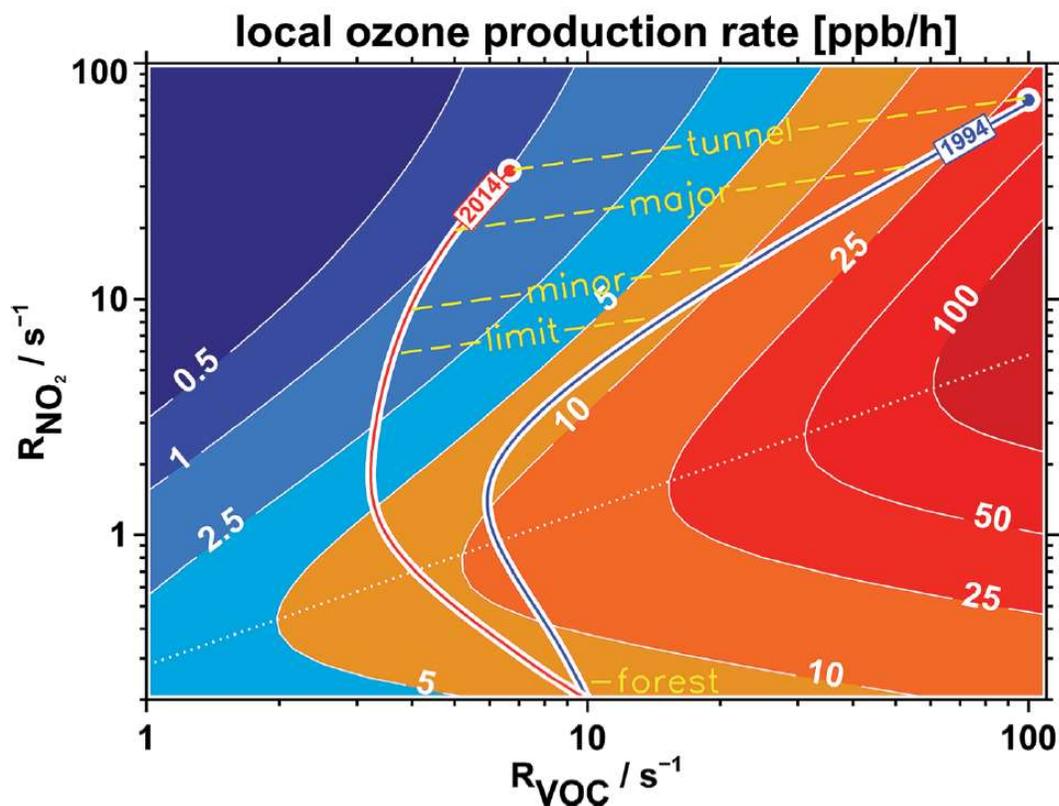


Figure I.9: Taux de production local d'ozone en fonction de la réactivité du  $NO_2$  et des COV (Ehlers et al., 2016)

Le nitrate radicalaire est également un oxydant important de la chimie nocturne. Il est produit par oxydation du dioxyde d'azote ( $NO_2$ ) par l'ozone ( $O_3$ ) :



Ce radical est principalement d'origine anthropique et est plus abondant la nuit, lorsque la photolyse de  $\text{NO}_2$  n'a pas lieu (Dam et al, 2022). De plus, en journée le nitrate radicalaire est rapidement photolysé pour donner du  $\text{NO}$  et  $\text{O}_2$  selon :



Ces radicaux réagissent également avec  $\text{NO}$  pour former du  $\text{NO}_2$  :



### I.1.4.3. La formation d'AOS par oxydation de COV

Les COVs peuvent subir des réactions d'oxydation de jour ou de nuit pour former de l'aérosol organique secondaire (AOS). Le processus général est schématisé sur la Figure I.10 ci-dessous.

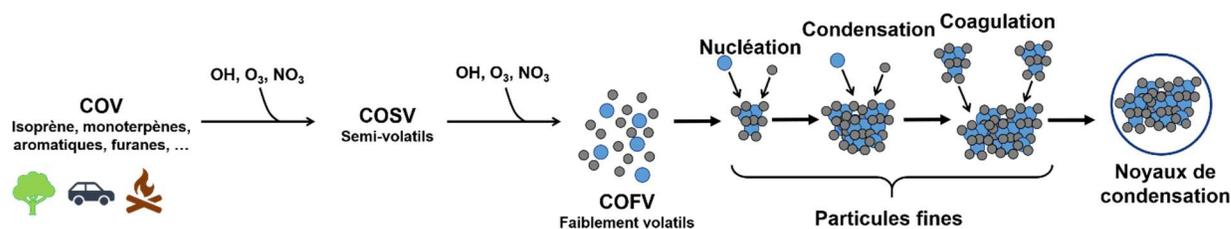


Figure I.10: Formation de nouvelles particules de l'oxydation des COV à leur activation en noyau de condensation (adapté de Kammer, 2016).

Les COV sont photolysés ou oxydés par les radicaux  $\text{OH}$  et  $\text{NO}_3$  ou par l'ozone en composés semi-volatils, contenant un ou plusieurs groupes fonctionnels comme des aldéhydes, cétones, alcools, acides carboxyliques, hydroperoxydes, nitrates ou peroxyacyl nitrate. La pression de vapeur de ces composés diminue avec les liaisons hydrogène, les composés multifonctionnels comme les diols et acides dicarboxyliques deviennent faiblement volatils et peuvent ensuite condenser dans la phase particulaire, soit par nucléation soit par condensation sur des particules préexistantes (Figure I.11, Goldstein and Galbally, 2007).

La nucléation se produit lors d'une sursaturation de molécules en phase gazeuse. Lorsque le rapport de saturation, c'est-à-dire le rapport entre la pression d'une molécule et sa pression de vapeur saturante, est supérieur à 1, des monomères en excès forment des petits amas, ou *clusters*, qui peuvent grossir rapidement jusqu'à dépasser leur taille critique et se stabiliser dans la phase particulaire (Delmas et al, 2005). Ces petites

particules de quelques nanomètres grossissent ensuite par condensation de molécules de gaz ou par coagulation de clusters. S'ils grossissent pour dépasser la taille de quelques centaines de micromètres, ces noyaux de condensation peuvent s'activer en CCN (*cloud condensation nuclei*), participant ainsi à la formation de nuages.

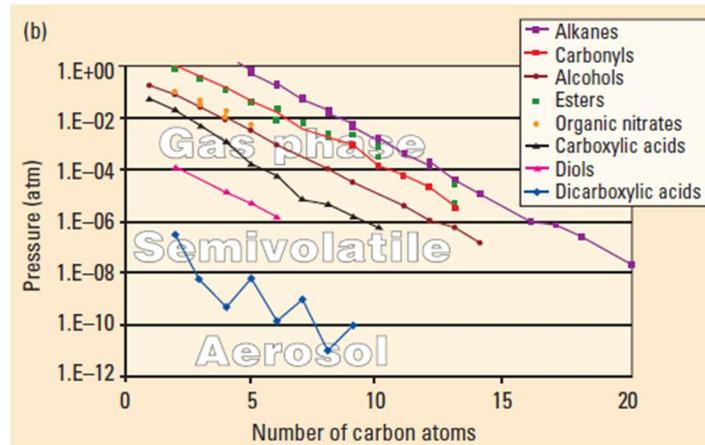


Figure I.11: Evolution de la pression de vapeur des composés en fonction de leur nombre d'atomes de carbone et de leurs groupes fonctionnels (Goldstein and Galbally, 2007)

Certaines familles de COV sont plus à même de former de l'AOS, c'est le cas notamment des composés cycliques et plus particulièrement des alcènes cycliques, comme les HCNM aromatiques et les terpènes, car l'oxydation se fait généralement par addition, le produit formé contient donc davantage de groupes fonctionnels, ce qui le rend moins volatil (Hallquist et al., 2009). Le processus général simplifié de la formation de produits d'oxydation des COV est présenté Figure I.12.

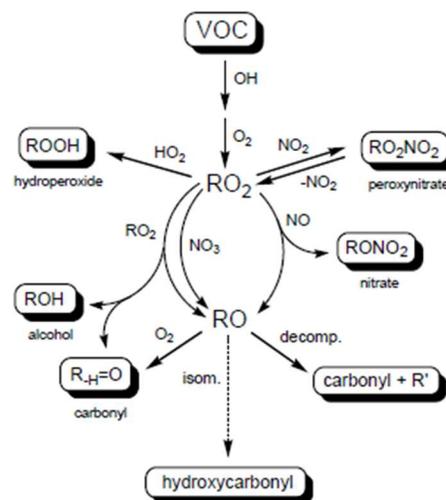


Figure I.12: Processus simplifié de la formation de produits d'oxydation des COV, pouvant conduire à la formation d'AOS (Hallquist et al., 2009)

Le potentiel de formation de composés à faible volatilité et la subséquente potentielle formation d'AOS des terpènes a été mise en évidence dans la littérature. Les études ont notamment montré des oxydations de monoterpènes de jour (par OH et O<sub>3</sub>) et de nuit (par O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>), menant à la formation de produits moins volatils (pinonaldéhyde, nopinone, endolim, acide pinonique, acide norpinonique, ...) pouvant condenser en phase particulaire (Calogirou et al., 1999; Yu et al., 1999; Larsen et al., 2000). La réaction de nuit des composés comme  $\alpha$ -pinène et limonène avec le radical NO<sub>3</sub> présente une voie de formation d'AOS à rendement particulièrement important, pouvant s'élever jusqu'à 40% en présence de noyau particulaire (Spittler et al., 2006; Han and Jang, 2023). Ces composés peuvent en outre être impliqués dans la formation de nouvelles particules, en formant, par l'ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène et du limonène notamment, des composés organiques extrêmement faiblement volatils (Jokinen et al., 2015).

La présence d'autres composés anthropiques peut influencer cette formation d'AOS à partir de certains COV. Par exemple, en fonction du taux de NO<sub>x</sub>, deux voies de réaction d'oxydation sont possibles pour l'isoprène, conduisant à un passage en phase particulaire (Figure I.13). En régime fort NO<sub>x</sub> (expériences effectuées avec une teneur en NO<sub>x</sub> initiale d'au moins 75 ppb), les principaux produits formés par oxydation de l'isoprène sont, en plus du formaldéhyde, la méthacroléine (MACR) et la méthyl vinyl cétone (MVK). Contrairement à la MVK qui ne forme pas d'AOS (Kroll et al., 2005), la photooxydation de la MACR montre une formation d'AOS (Kroll et al., 2005; Surratt et al., 2010).

En régime bas NO<sub>x</sub> (<1 ppb), les hydroxy-hydropéroxydes (ISOPOOH) formés par oxydation de l'isoprène par OH puis HO<sub>2</sub>, réagissent à nouveau avec OH pour former des dihydropéroxydes (IEPOX), identifiés par Surratt et al. (2010) comme intermédiaires à la formation d'AOS.

## I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse

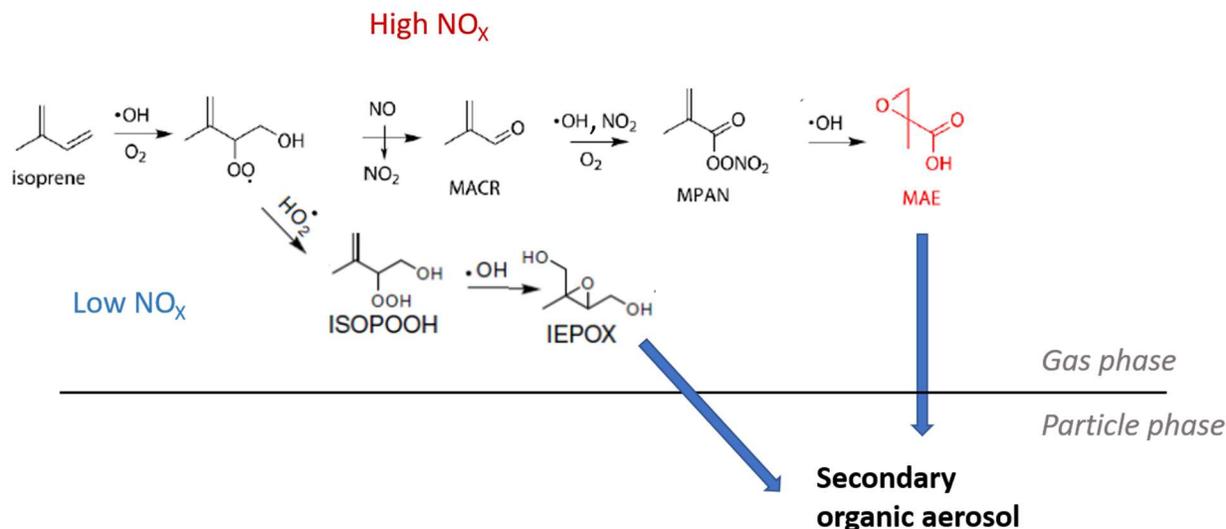


Figure I.13: Mécanisme de formation d'AOS simplifié à partir de l'isoprène en conditions de bas  $\text{NO}_x$  (en bleu) et forts  $\text{NO}_x$  (en rouge) (adapté de Surratt et al., 2010 et Lin et al., 2013)

Le rendement de formation d'AOS par l'isoprène est inférieur à celui des monoterpènes (autour de 10% max la nuit avec  $\text{NO}_3$ , et moins de 5% la journée avec  $\text{OH}$  ; Han and Jang, 2023), mais compte tenu de ses émissions globalement plus élevées que celles des terpènes, il reste un précurseur non négligeable d'aérosols (Carlton et al., 2009 ; Claeys et al, 2004).

Il a également été montré que les réactions de certains COV émis par le chauffage au bois peuvent former de l'AOS. De nombreux dérivés phénoliques sont émis par cette source et sont oxydés par le radical nitrate, participant à une formation nocturne d'aérosol organique (Mayorga et al., 2021). Par exemple, le catéchol (1,2-benzènediol) réagit avec les radicaux nitrate et hydroxyle en présence de  $\text{NO}_x$  pour former du 4-nitrocatechol, présent dans la phase particulaire (Figure I.14, Finewax et al., 2018).

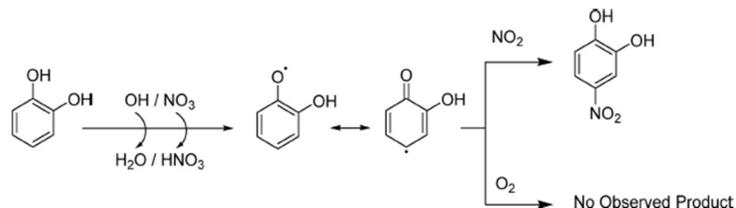


Figure I.14: Mécanisme de formation du 4-nitrocatechol, un composé d'AOS, par oxydation du catéchol (Finewax et al., 2018)

La présence de particules anthropiques peut également avoir un impact sur ces réactions car ils favorisent la condensation des COV, pouvant ensuite réagir sur l'aérosol (Spittler et al., 2006; Xu et al., 2021).

### **I.1.5. La durée de vie des composés organiques**

La durée de vie des composés organiques dépend de leur temps de réaction avec les oxydants de l'atmosphère OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>. Les COV étant de différentes familles et composés de différents groupes fonctionnels, ils ont des caractéristiques chimiques variables induisant une large gamme de réactivités. Ces différences de réactivité s'expliquent à l'échelle moléculaire, où l'énergie nécessaire pour briser une liaison carbone–hydrogène est plus élevée que pour une liaison simple carbone–carbone, elle-même plus élevée que pour une liaison double carbone–carbone (Blansky et Ellison, 2003). De la même manière, l'énergie nécessaire pour rompre une liaison double carbone–oxygène est plus importante que pour une liaison simple oxygène–hydrogène. De manière générale, les alcènes seront ainsi plus réactifs que les hydrocarbures saturés et les alcools sont plus réactifs que les cétones. Le Tableau I.1 présente les durées de vie de certains COV, pour des concentrations d'OH, d'ozone et de nitrate radicalaire représentatifs des conditions moyennes de jour pour OH, de nuit pour NO<sub>3</sub> et globales pour O<sub>3</sub>. A noter que la teneur d'OH présente une forte variabilité diurne et saisonnière, et que de jour il représente le principal oxydant. A l'inverse, les niveaux de NO<sub>3</sub> sont particulièrement bas en journée, mais celui-ci est un oxydant important la nuit pour certaines espèces comme l'isoprène, les monoterpènes, et le phénol. De plus, le temps de vie modélisé de l'acide formique a été estimé à 3.2 jours, tandis que celui de l'acide acétique a été estimé à 2.3 jours.

La durée de vie des aérosols organiques quant à eux est de l'ordre de quelques jours, caractérisée par le temps nécessaire à l'oxydation par OH (pour une concentration en OH de  $2 \cdot 10^6$  molécules·cm<sup>-3</sup>, 5.8 jours pour les particules de diamètre égal à 500 nm et environ 3 jours pour les particules avec un diamètre de 200 nm), ou par leur temps de résidence, qui dépend également du transport et du dépôt, et qui est de l'ordre de 6 jours (Donahue et al., 2013). Le vieillissement de l'aérosol organique, c'est-à-dire sa modification due à des réactions, dépend de sa composition. Différentes formes de vieillissement ont été mises en évidence par les travaux de laboratoire et les mesures ambiantes. Ces processus de vieillissement peuvent être hétérogènes (adsorption d'oxydants), par condensation (absorption de vapeurs organiques semi-volatiles oxydées) ou homogène (chimie de phase condensée, comme l'oligomérisation) (Rudich et al., 2007).

## I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse

Tableau I.1 : Durée de vie de certains COV. Données issues de Atkinson (2000) et Atkinson and Arey (2003). Avec  $[OH] = 2 \cdot 10^6$  molécules-cm<sup>-3</sup> sur 12h (journée),  $[O_3] = 7 \cdot 10^{11}$  molécules-cm<sup>-3</sup> sur 24h, et  $[NO_3] = 2.5 \cdot 5 \cdot 10^8$  molécules-cm<sup>-3</sup> sur 12h (nuit)

COV	OH	O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>
Méthanol	12 j	> 4.5 ans	2 ans
Ethanol	3.5 j		26 j
Propane	10 j	> 4500 ans	7 ans
Propène	2.3 h	1.6 j	4.9 j
Acétone	61 j	> 4.5 ans	11 ans
Isoprène	1.4 h	1.3 j	1.6 h
MVK	6.9 h	3.4 j	> 2.1 ans
Methacroléine	4.8 h	15 j	28 j
Formaldéhyde	1.2 j	> 4.5 ans	80 j
Acétaldéhyde	8.8 h	> 4.5 ans	17 j
Benzène	9.4 j	> 4.5 ans	> 4 ans
Toluène	1.9 j	> 4.5 ans	1.9 an
m-Xylène	5.9 h	> 4.5 ans	200 j
Phénol	5.3 h		9 min
Méthylfurane	1.5 h	19 h	3 min
Butandione	49 j	1h	
Crésol	3.3 h	65 j	2 min
α-pinène	2.6 h	4.6 h	11 min
β-pinène	1.8 h	1.1 j	27 min
Limonène	49 min	2.0 h	5 min
Nopinone	9.0 h	> 9.1 ans	> 46 j
Pinonaldéhyde	3.2 h	> 2.2 ans	4.6 j

Les gaz et particules peuvent être éliminés de l'atmosphère par dépôts secs ou humides. Les dépôts secs correspondent au transport d'une espèce de l'atmosphère vers une surface en l'absence de précipitations (Seinfeld and Pandis, 2006). Les gaz peuvent être absorbés ou adsorbés sur des surfaces réactives et leur dépôt est conditionné par leur solubilité et réactivité chimique. Pour les particules, leur taille, densité et forme peuvent influencer leur capture par la surface. Les surfaces naturelles comme la végétation favorisent généralement les dépôts secs. Les dépôts humides sont définis comme les processus naturels par lesquels la matière est éliminée de l'atmosphère par les hydrométéores (pluie, neige, gouttelettes de nuage ou brouillard). L'espèce est d'abord mise en présence d'eau condensée puis récupérée par les hydrométéores, avant d'être déposée sur la surface terrestre. Lors d'une de ces étapes, les composés peuvent être soumis à des réactions chimiques (Seinfeld and Pandis, 2006).

### **I.1.6. Rappel des impacts sur la santé, l'environnement et le climat**

Les effets des polluants atmosphériques sur la santé peuvent être très différents selon leur nature. Ces effets sont aujourd'hui bien documentés pour certains polluants. A titre d'exemple, certains COV comme le benzène et différents hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont reconnus comme étant cancérigènes (IARC, 1987). En revanche, les effets d'une mixture de composés, ou effets cocktails, sont plus difficiles à évaluer. Les systèmes principalement affectés sont les systèmes cardiovasculaires et respiratoires (Kampa and Castanas, 2008). Les particules peuvent pénétrer le système respiratoire, les plus fines (en particulier  $PM_{0.1}$ ) peuvent même traverser la paroi pulmonaire pour atteindre la circulation sanguine. La présence d'aérosol organique peut entraîner un déséquilibre entre les oxydants et anti-oxydants, ce qui peut provoquer des risques cardiovasculaires et de maladies pulmonaires (Daellenbach et al., 2020).

Le lien entre la pollution de l'air et le climat a été étudié par le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) et les avancées scientifiques de ces thématiques sont résumées dans les rapports de 2013 et 2021. Les sources et processus contribuant aux niveaux des facteurs climatiques de courte durée de vie (SLCF pour *short-lived climate forcers*), ainsi que leurs effets sur le système climatique sont schématisés sur la Figure I.15. Les composés traces émis par des sources biogéniques et anthropiques sont responsables de la pollution de l'air et ont à leur tour des effets sur les sources biogéniques et agricoles. Il a par exemple été montré que l'ozone et les aérosols affectent la végétation terrestre par dépôt et effets sur le rayonnement à échelle globale. Les COV, en tant que précurseurs d'AOS et d'ozone, participent ainsi indirectement à ces effets.

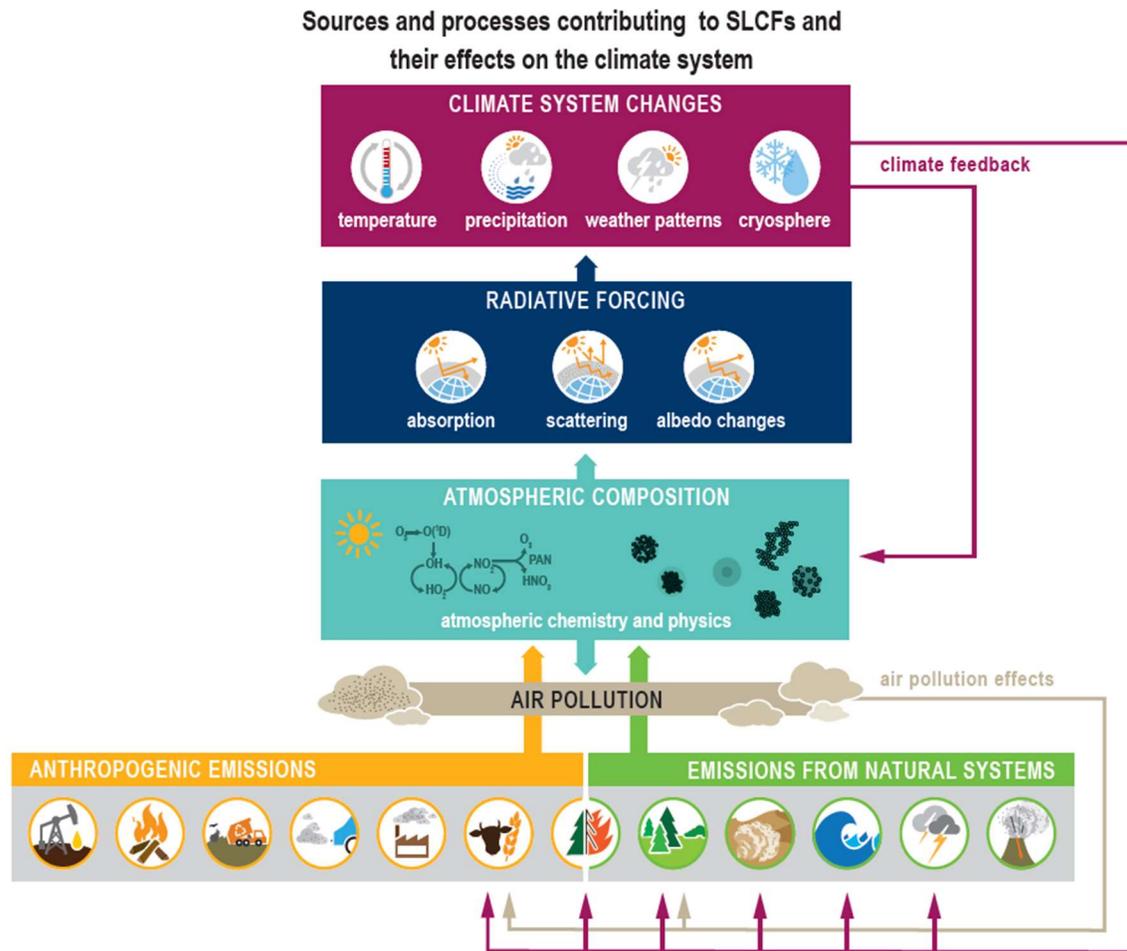


Figure I.15: Sources et processus contribuant aux niveaux de facteurs climatiques de courte durée de vie et leurs effets sur le système climatique (Chapitre 6 du rapport du GIEC, 2021)

Les SLCF affectent également la composition et chimie de l'atmosphère en modifiant sa capacité oxydante et en formant des produits secondaires. Les composés émis et certains produits formés ont des effets directs sur le forçage radiatif terrestre : les aérosols, en fonction de leur composition chimique, ont des propriétés optiques permettant d'absorber ou diffuser les rayons lumineux, ce qui induit un réchauffement ou refroidissement de l'atmosphère, respectivement (GIEC, 2021). Les aérosols ont également un effet indirect sur le climat : les particules peuvent jouer un rôle de noyau de condensation pour les nuages, et ainsi modifier leurs propriétés, comme leur contenu en eau, leur composition et acidité, ainsi que la taille et le nombre de gouttelettes présentes (GIEC, 2021). A long terme, cela participe à altérer le système climatique, en modifiant la température, les précipitations, les nuages et les conditions météorologiques.

Les contributions au forçage radiatif des facteurs climatiques de courte durée de vie, ainsi que leur contribution à la modification de la température moyenne globale de l'air

à la surface terrestre quantifiées entre 1750 et 2019 sont représentées sur la Figure I.16. Les contributions des différents SLCF sont indiquées en fonction de leur effet sur les teneurs en CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CFC + HCFC, HFC, CH<sub>4</sub>, O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O stratosphérique ; pour les précurseurs et composants des aérosols (SO<sub>2</sub>, carbone organique, carbone suie et ammoniac), la contribution est estimée par les interactions aérosol-rayonnement et aérosol-nuage.

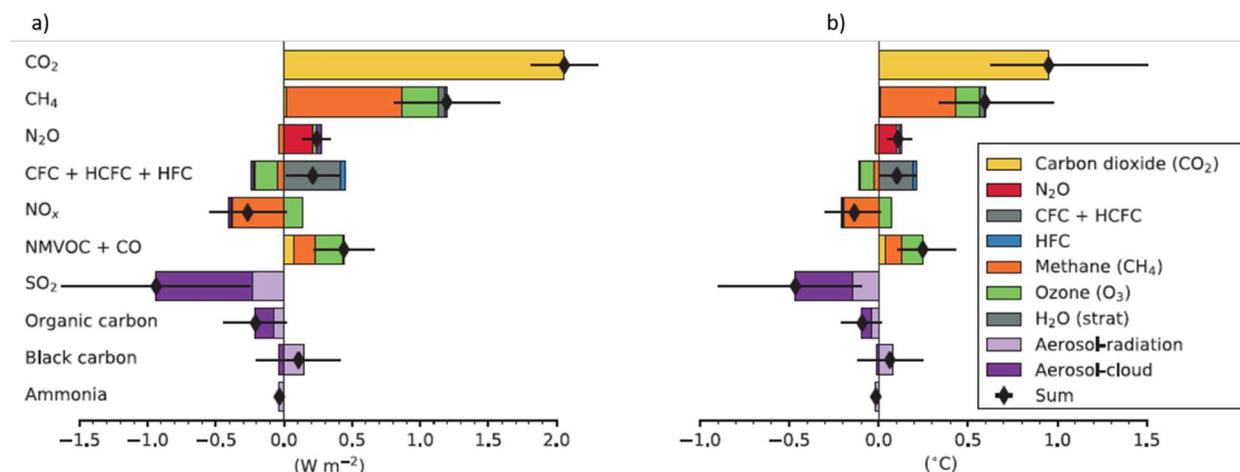


Figure I.16: Contributions des SLCF a) au forçage radiatif effectif et b) à la température moyenne globale de l'air à la surface terrestre (GIEC, 2021)

Enfin, ces changements climatiques, notamment avec l'augmentation de la température et de la concentration en CO<sub>2</sub>, ainsi que la modification de la météorologie peuvent à leur tour impacter les systèmes naturels, en particulier la biosphère et les activités agricoles, modifiant alors potentiellement les émissions. Ces effets, notamment sur les composés organiques volatils (COV) biogéniques et les aérosols, sont encore très incertains (GIEC, 2021).

### I.1.7. Infrastructure de recherche ACTRIS

Le programme de recherche ACTRIS<sup>3</sup> (pour *Aerosol, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure*) a été créé par la communauté scientifique pour assurer un réseau d'observation long terme des constituants traces réactifs de l'atmosphère et garantir de leur qualité et harmonisation de par l'Europe. ACTRIS a été intégrée à la feuille de route nationale de l'ESFRI (*European Strategy Forum on Research Infrastructures*) depuis 2016,

<sup>3</sup>www.actris.eu

et est en train de devenir un ERIC (*European Research Infrastructure Consortium*) au niveau Européen.

Dans ce cadre d'ACTRIS, des observatoires équipés d'instruments fixes relèvent les niveaux des polluants à résolution temporelle variée dans divers types d'environnements, offrant notamment aux utilisateurs :

- L'accès à des jeux de données à haute valeur ajoutée sur la composition et variabilité des propriétés chimiques, physiques et optiques des composés traces de l'atmosphère (via la base de données Ebas pour les mesures in situ)
- Des informations permettant de mieux comprendre les processus atmosphériques régissant la formation, la transformation et l'élimination des composés traces
- Des formations pour les opérateurs et utilisateurs sur les techniques de mesure

Les centres d'expertise CiGas pour les gaz traces in situ et CAIS-ECAC pour les aérosols in situ produisent des lignes directrices et protocoles de mesure pour assurer la qualité des données et leur homogénéité entre les stations. Différents exercices d'intercomparaison entre les instruments de mesure des différentes stations sont effectués régulièrement, par exemple au sein du centre européen pour la calibration et caractérisation de l'aérosol (e.g., Freney et al., 2019).

Les stations produisant des données dans le cadre d'ACTRIS sont présentées sur la Figure I.17. La station périurbaine du SIRTA (Site Instrumenté de Recherche par Télédétection Atmosphérique), observatoire situé en Ile-de-France et décrit dans le Chapitre 2, héberge depuis plusieurs années des instruments de mesure pour la caractérisation physico-chimique des composés trace de l'atmosphère, en particulier les aérosols et certains gaz réactifs inorganiques. Ces mesures ont fait l'objet de plusieurs études permettant de mieux comprendre et explorer la chimie atmosphérique francilienne (Crippa et al., 2013a, b, c; Petit et al., 2015; Beekmann et al., 2015; Srivastava et al., 2019), notamment l'aérosol organique (Zhang et al., 2019), mais le manque de mesures long-terme de ses précurseurs limite cette caractérisation. Les travaux de cette thèse font ainsi partie intégrante d'ACTRIS par la mise en place de mesures de COV, leur analyse et l'étude de l'aérosol organique en lien avec ses précurseurs au SIRTA.

## I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse



Figure I.17: Répartition des stations ACTRIS (<https://actris.nilu.no/>), le SIRTA est indiqué en rouge.

### I.2. Polluants organiques en Ile-de-France : état de l'art

L'Ile-de-France est la région la plus peuplée de France avec 12 millions d'habitants, regroupant ainsi 20% des Français sur 2% du territoire. Cette région présente des disparités de densité de population entre Paris intramuros et les villages éloignés du centre-ville. On s'attend également à des disparités en termes d'activités industrielles, résidentielles, agricoles et des émissions qui leur sont liées, rendant nécessaire l'étude de la pollution atmosphérique pouvant être engendrée.

L'association agréée pour la surveillance de la qualité de l'air en Ile-de-France, Airparif<sup>4</sup>, propose régulièrement des bilans de la qualité de l'air à destination du public, pour mieux comprendre la pollution et quantifier les secteurs les plus émetteurs. La répartition par secteur des principaux polluants sur l'année 2019 place le transport routier et le secteur résidentiel globalement en tête des émissions (Figure I.18).

<sup>4</sup> [www.airparif.asso.fr](http://www.airparif.asso.fr)

## I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse



Figure I.18: Répartition par secteur des principaux polluants et gaz à effet de serre en Ile-de-France en 2019 (Airparif, 2022)

Les contributions des secteurs aux émissions de COV et PM<sub>2.5</sub> en été et en hiver sont présentées sur la Figure I.19. En été, les principaux secteurs d'émission de COV sont les émissions naturelles, le secteur industriel, et le secteur résidentiel, avec l'utilisation de solvant notamment (60% du secteur résidentiel). En hiver, le part du secteur industriel augmente considérablement, due à la combustion de biomasse pour le chauffage domestique (35% du secteur résidentiel).

La saisonnalité des émissions de PM<sub>2.5</sub> est très marquée, avec des émissions qui triplent entre les mois d'été et ceux d'hiver, en raison de la contribution du secteur résidentiel, dont 87% est imputé à l'utilisation de chauffage au bois (Airparif, 2022).

Il est important de noter que les incertitudes sur ces résultats ne sont pas indiquées, or pour les particules les facteurs d'émissions peuvent être difficiles à estimer en raison de leur nombre important de sources, de leurs taille et composition chimique diverses (Winiwarer et al., 2009). De plus, il existe souvent des différences significatives entre des résultats d'inventaire et des résultats d'analyse de sources basées sur des mesures ambiantes. Ces différences peuvent être expliquées par une incertitude importante sur les facteurs d'émission utilisés pour les inventaires d'émissions, mais également par la durée de vie faible de certains COV (Baudic, 2016).

## I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse

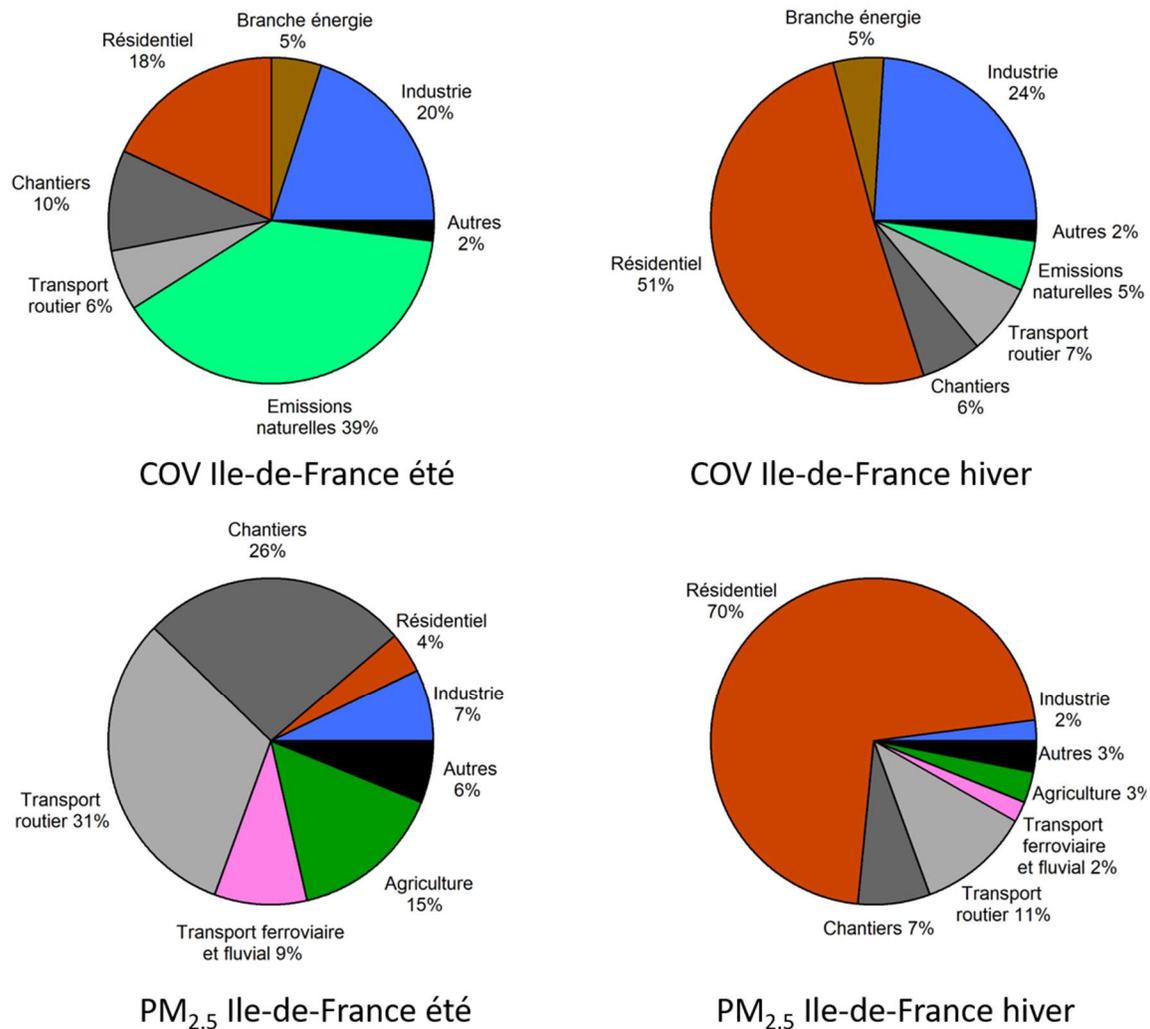


Figure I.19: Contributions des secteurs aux niveaux de COV et PM<sub>2.5</sub> en Ile-de-France en été et hiver 2019 (Airparif, 2022)

De par sa typologie assez plane, il est attendu que la région parisienne soit influencée par le transport à moyenne et longue distance des polluants à longue durée de vie, en particulier des aérosols secondaires (Crippa et al., 2013c; Beekmann et al., 2015). Il a été montré durant la campagne MEGAPOLI pour une station périurbaine située au Nord-Est de Paris que les niveaux de certains polluants, notamment les aérosols organiques, sont plus élevés lorsque la masse d'air est transportée vers Paris plutôt que lorsqu'elle provient de Paris, en particulier en été (Figure I.20, Beekmann et al., 2015). Ce résultat souligne l'importance de l'import sur les concentrations mesurées.

Les niveaux de particules sont assez homogènes au niveau régional (Bressi et al., 2013; Petit, 2014), de même que certains COV notamment oxygénés (Languille et al., 2020) même si ces composés ont moins été étudiés, alors qu'il est important de mieux les

caractériser en raison de leur rôle dans la chimie atmosphérique. Une sélection de résultats obtenus lors de précédentes études en région parisienne est brièvement présentée ci-après.

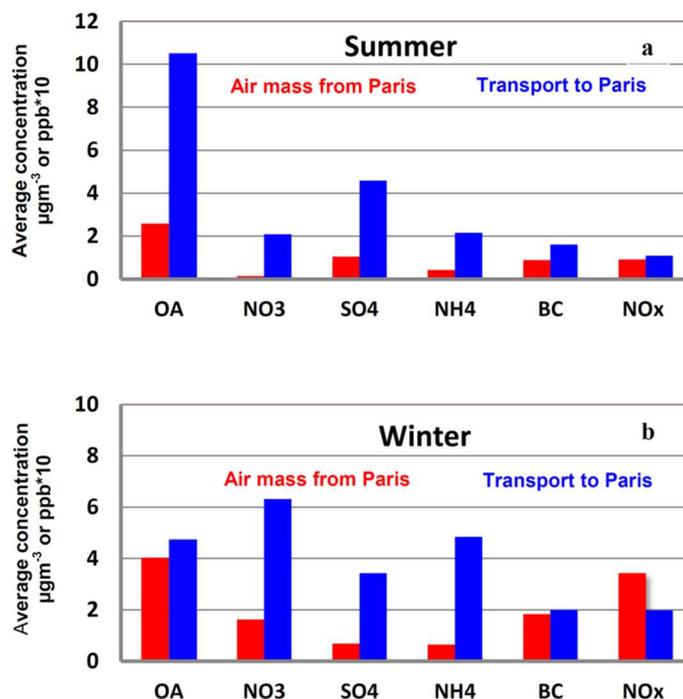


Figure 1.20: Composition des particules et oxydes d'azote pour des masses d'air arrivant de Paris (SW, en rouge) ou transportées vers Paris (NE, en bleu) pour a. l'été et b. l'hiver (Beekmann et al, 2015).

### I.2.1. COV

Les niveaux de COV en Ile-de-France sont assez homogènes pour des composés à durée de vie plutôt longue comme le benzène, tandis que la concentration de toluène dépend beaucoup de la proximité à la source trafic (Languille et al., 2020).

En termes de variabilités saisonnière et diurne, il a été montré à travers les campagnes MEGAPOLI et FRANCIPOP (Ait-Helal et al., 2014; Baudic et al., 2016) que les composés anthropiques comme les alcanes et les aromatiques ont des niveaux élevés en automne et hiver, en raison de sources anthropiques plus importantes en cette période (i.e. chauffage au bois), une couche limite plus basse et moins de réduction des concentrations par photochimie. Des concentrations élevées de certains COV oxygénés (i.e. méthanol, MVK+MACR+ISOPOOH) sont également observées en hiver probablement en raison d'émissions par le chauffage au bois et de la couche limite plus basse. La plupart des COV augmentent également en été en raison de la source biogénique et de leur caractère secondaire résultant de l'oxydation d'hydrocarbures (Baudic et al., 2016). L'étude des cycles diurnes a montré des émissions d'aromatiques (benzène, toluène) aux heures de pointe du trafic, tandis que pour les produits d'oxydation de l'isoprène (MVK +

MACR + ISOPOOH), une augmentation la journée est observée, en raison de leur production par photochimie (Baudic et al., 2016). En revanche, certains composés comme les monoterpènes n'ont pas été étudiés ici.

A partir des mesures ambiantes, l'utilisation d'un outil comme la PMF (*Positive Matrix Factorization*, présenté dans le Chapitre 4) permet d'identifier et quantifier les différentes sources contribuant aux concentrations observées. Une étude des sources pour des mesures effectuées au printemps 2007 à Paris a identifié le transport routier comme source majoritaire, contribuant à 39% (Gaimoz et al., 2011).

Une étude sur presque un an de détermination des sources à partir de mesures ambiantes à Paris a attesté de leur variabilité saisonnière, notamment avec les sources naturelles biogéniques augmentant l'été et la contribution du chauffage au bois augmentant l'hiver (Baudic et al., 2016), dont la part majoritaire en cette saison a été mise en évidence. Or, les composés émis par ces sources peuvent avoir un fort potentiel de formation d'AOS (Carlton et al., 2009; Mahilang et al., 2021; Coggon et al., 2019; Mayorga et al., 2021). Des études en laboratoire ont identifié des composés oxygénés spécifiquement émis par le chauffage au bois et pouvant former des AOS (Bruns et al., 2016), dont l'investigation en air ambiant a pu être réalisé lors d'une campagne de mesure en hiver 2016-2017 au SIRTA. Cette étude a confirmé la part dominante de la source chauffage au bois parmi les COV mesuré (47%) et présente des composés marqueurs de cette source en air ambiant (Languille et al., 2020). Certains composés, comme l'acide acétique, ont été identifiés comme émis par le chauffage au bois en hiver, mais sur d'autres saisons ces composés peuvent avoir d'autres origines (i.e. biogénique secondaire). Des mesures à plus long terme incluant ces composés permettraient de mieux distinguer la variabilité de leurs sources.

Il reste encore beaucoup de lacunes sur la connaissance des COV, en particulier en environnement péri-urbain, en raison du peu de mesures sur de longues périodes incluant un nombre important et une diversité de COV.

### **I.2.2. Aérosols organiques**

Les aérosols organiques constituent en région parisienne la fraction majoritaire des particules fines et submicroniques (Bressi et al., 2013; Petit et al., 2015).

Pour attester des sources de l'aérosol organique, la PMF permet de déconvoluer les matrices de fragments de l'aérosol mesuré par spectrométrie de masse (AMS ou ACSM) en facteurs, correspondant à des sources (eg *Biomass Burning Organic Aerosol*) ou composantes de l'aérosol organique (AO) séparées par leur volatilité (eg *Low Volatile-* et

*Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol*) ou degré d'oxydation (*Less Oxidized-* et *More Oxidized Oxygenated Organic Aerosol*).

Les sources primaires ont été identifiées en Ile-de-France comme le trafic routier, les activités de cuisson et le chauffage au bois résidentiel en hiver et contribuent à l'année pour 25-35%, et jusqu'à 50% l'hiver (Crippa et al., 2013a, c; Zhang et al., 2019). Si les activités de cuisson ont pu être identifiées par mesure avec un *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) et contribuer à l'aérosol organique, notamment au centre de Paris (Crippa et al., 2013c), cette source est négligeable en zone périurbaine, au SIRTA elle n'est pas identifiée avec les mesures par *Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ACSM).

Une analyse sur le long-terme des sources de l'aérosol organique au SIRTA souligne l'importance de la source chauffage au bois en hiver (Zhang et al., 2019). Le facteur AO oxygéné moins oxydé (LO-OOA) augmente en été (Figure I.21), suggérant l'influence de la source biogénique sur la formation de ce facteur ; en effet, les marqueurs d'aérosol organique secondaire (AOS) biogénique provenant de l'isoprène augmentent en été, en revanche les marqueurs d'AOS provenant des terpènes ne montrent pas de tendance saisonnière spécifique (Lanzafame et al, 2021). Le facteur AO oxygéné moins oxydé augmente en hiver et printemps (Figure I.21) indiquant une potentielle influence anthropique, notamment de la source chauffage au bois dont les marqueurs d'AOS nitro-aromatiques augmentent en hiver (Lanzafame et al, 2021).

## I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse

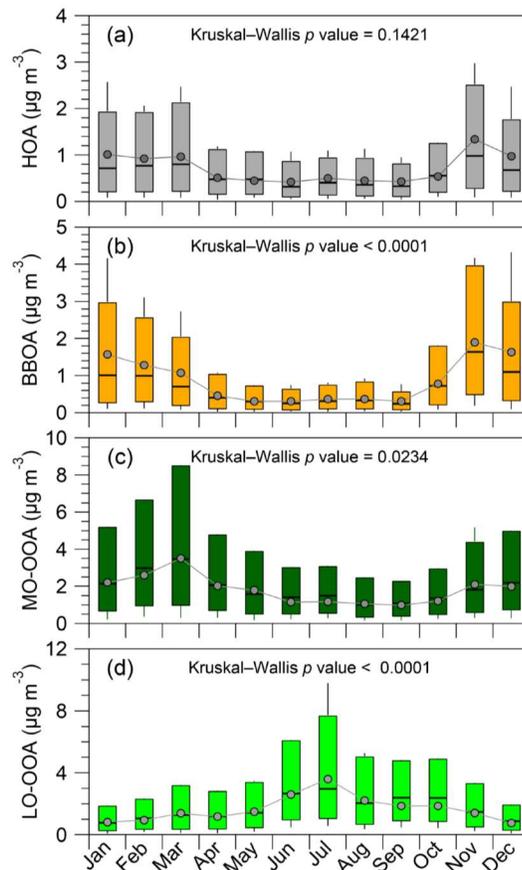


Figure 1.21: Variabilité mensuelle des facteurs résolus pour l'aérosol organique au SIRTÀ de 2012 à 2018 (Zhang et al., 2019)

Ces différentes études permettent de mieux connaître les sources primaires et les grandes tendances pour la formation d'aérosol organique secondaire. Cependant, elles ne rendent pas une idée précise des sources et processus de formation de l'AOS en Ile-de-France, alors que la fraction secondaire de l'aérosol contribue pour 65-75% en moyenne à l'année (Zhang et al., 2019).

Pour ne plus séparer l'aérosol organique secondaire uniquement par degré d'oxydation ou par volatilité, une étude de détermination des sources combinée de l'aérosol organique et des composés organiques volatils a été appliquée à des mesures de Paris centre en été et en hiver 2010 (Crippa et al., 2013b). L'aérosol organique secondaire (AOS) constituait plus de 50% de la fraction organique et a pu être classé selon un facteur peu volatil continental, un facteur de jour induit localement par la photochimie, un facteur de nuit local correspondant à de la condensation et un facteur marin. En hiver, la fraction peu volatile continentale contient du benzène et du nitrate de peroxyacétyle (PAN), suggérant l'influence anthropique du chauffage au bois sur ce facteur.

L'utilisation de marqueurs moléculaires pour l'analyse des sources de l'AOS lors d'un pic de pollution en mars 2015 a permis de mieux discriminer entre les fractions primaires et secondaires en identifiant trois facteurs primaires (trafic primaire, chauffage au bois primaire, et un facteur de chauffage au bois oxydé) ainsi que sept facteurs secondaires (deux liés aux sources biogéniques, quatre anthropiques et un facteur d'AOS très âgé). Ainsi, les sources et/ou origines de 54% de la masse totale d'AOS sont clairement expliquées, dont 28% est lié à des sources de combustion (trafic et chauffage au bois). Les origines de la fraction la plus oxydée restent difficiles à identifier avec le manque de marqueurs pour l'AOS âgé (Srivastava et al., 2019).

Ces études sont très prometteuses mais malheureusement elles ont été faites sur des périodes courtes (quelques semaines), sur des mesures datant de plusieurs années. De plus, la mesure sur filtre des marqueurs moléculaires ne permet pas d'attester de la variabilité journalière des sources, en raison de leur résolution temporelle de l'ordre de 24h.

### **I.2.3. 2020, une année particulière**

L'année 2020, qui fait partie de la période d'étude de cette thèse, présente des particularités de plusieurs points de vue. D'une part en raison de la pandémie mondiale de Covid-19 et d'autre part pour sa spécificité météorologique et climatique avec notamment des températures bien au-dessus des valeurs normales.

Pour répondre à la pandémie du Covid-19, de nombreux pays à travers le monde ont mis en place un confinement au printemps 2020, résultant en un arrêt d'une grande partie de la mobilité et des activités humaines. En raison de cette diminution des activités anthropiques, une partie des émissions primaires de polluants a baissé. Cette période de confinements stricts de par le monde présente donc une opportunité inédite pour mieux comprendre les sources primaires de pollution et la chimie de l'atmosphère et de leur impact sur la qualité de l'air. L'étude de Kroll et al. (2020) souligne l'importance d'étudier toutes les composantes de la chimie atmosphérique pour mieux comprendre l'implication que peuvent avoir les changements de concentrations des précurseurs sur la chimie sous-jacente. Or, si les changements de niveaux des précurseurs de polluants primaires comme les NO<sub>x</sub> et le SO<sub>2</sub> ont été beaucoup étudiés durant la période du confinement de printemps, c'est moins le cas pour les COVNM (Gkatzelis et al., 2021). Quelques études se sont penchées sur les COV aromatiques et les NMHC (Resmi et al., 2020; Lamprecht et al., 2021; Pakkattil et al., 2021; Siciliano et al., 2021) et montrent une diminution des BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes) pendant le confinement, liée à la diminution du trafic. En revanche, peu de stations ont mesuré différents types de COV, dont les oxygénés, alors que ceux-ci sont importants pour la chimie de l'atmosphère.

En France, un premier confinement a eu lieu du 17 mars au 10 mai 2020 (« confinement de printemps »), puis un deuxième du 30 octobre au 14 décembre 2020 (« confinement d'automne »).

En Ile-de-France, une étude de la réponse atmosphérique des composés aux mesures de restrictions à la station péri-urbaine du SIRTa montre une diminution des polluants liés au trafic  $BC_{ff}$ , HOA mais surtout  $NO_x$  et une augmentation des polluants émis par le chauffage au bois comme  $BC_{wb}$  et BBOA (Figure I.22). La baisse des  $NO_x$  est confirmée au niveau régional par les mesures des stations du réseau Airparif qui constatent -25% de la concentration de  $NO_2$  pendant le confinement de printemps en zone de fond urbain, liée à une diminution de 70% des émissions du trafic routier (Airparif, 2021). Cette baisse des  $NO_x$  participe à l'augmentation d'ozone pendant cette période (Figure I.22), car en temps normal  $NO$  joue le rôle de puits de  $O_3$  (Petit et al., 2021). La baisse de  $NO_x$  a également comme conséquence une baisse de la fraction oxygénée des AO, dont la compréhension exacte des processus est limitée, en raison de l'absence de données COV pendant toute la période d'étude (2012-2020).

Pour les  $PM_{2.5}$ , une plus faible diminution est observée durant le confinement de printemps, en raison de leurs sources multiples, pas seulement locales et de la formation d'aérosols secondaires (Airparif, 2021).

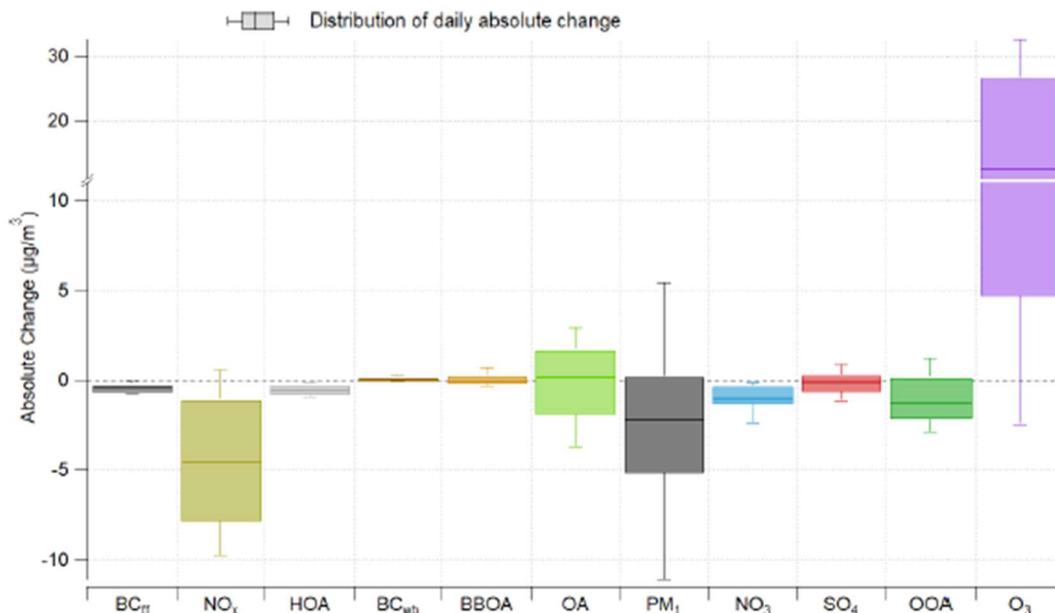


Figure I.22: Modification des concentrations de certains composés lors du confinement de printemps 2020 (Petit et al., 2021)

En revanche, la baisse est moins marquée durant le confinement d'automne, avec -10% de  $NO_2$ .

L'année 2020 a également été une année particulière sur le plan météorologique et climatique en raison des températures élevées enregistrées. A Paris, la température était, en moyenne sur toute l'année, d'environ 2°C plus élevée que la normale (1981-2010), et le mois d'avril 2020 présente l'écart le plus important (Figure I.23, infoclimat.fr). Ces températures plus élevées, associées à un rayonnement solaire plus important, peuvent impacter la transformation des composés dans l'atmosphère, et pourraient augmenter la formation de pollution secondaire.

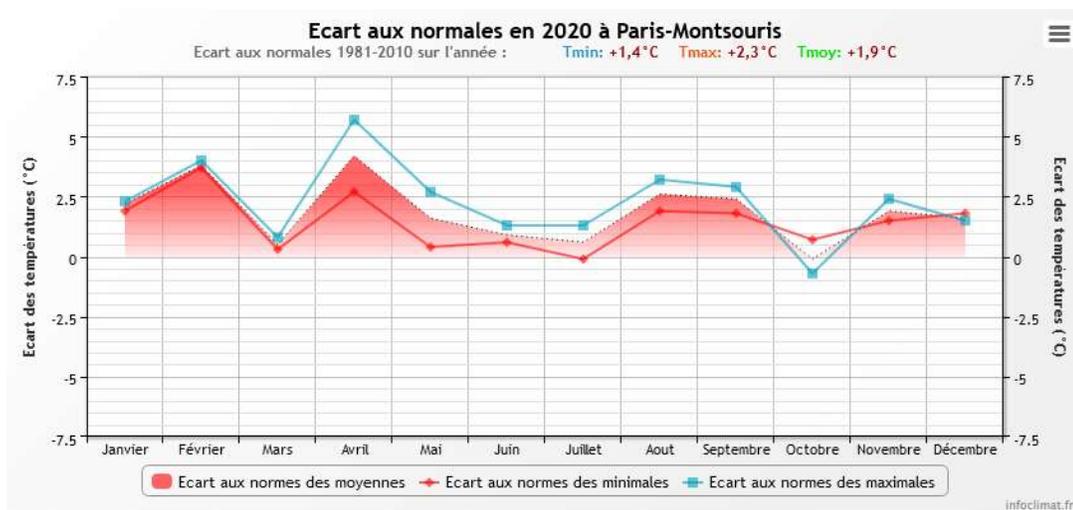


Figure I.23: Ecart aux normales des températures en 2020 à Paris centre ([www.infoclimat.fr](http://www.infoclimat.fr))

### I.3. Objectifs et stratégie de thèse

Pour faciliter l'organisation du présent manuscrit et sa compréhension par le lecteur, celui-ci est partagé en deux parties. La première partie traite des mesures et de l'analyse des composés organiques volatils, tandis que la deuxième s'intéresse à la déconvolution des sources par factorisation matricielle (PMF) des composés organiques.

#### I.3.1. Caractérisation à long-terme des COV

Pour l'amélioration des connaissances sur la qualité de l'air et la chimie atmosphérique en Ile-de-France, des mesures sur le long-terme de différents polluants sont nécessaires. La station du SIRTA héberge depuis une dizaine d'années des mesures de l'aérosol et de certains gaz traces, mais pas des composés organiques volatils. Dans le cadre de l'infrastructure de recherche ACTRIS, des mesures en ligne de COV existent en Europe, mais peu de mesures de COV oxygénés et elles sont surtout dans des sites ruraux.

Le premier objectif de cette thèse est donc de mettre en place des mesures de COV en ligne à la station péri-urbaine du SIRTA, localisée en Ile-de-France.

La stratégie déployée pour répondre à cet objectif est d'installer, paramétrer et assurer le bon fonctionnement d'un spectromètre de masse quadripôle à transfert de proton (PTR-Quad-MS). Une large gamme de COV mesurés est sélectionnée pour leur intérêt scientifique (traceurs de certaines sources, potentiel de formation d'AOS, NMHC et oxygénés, ...) à une résolution temporelle fine (quelques minutes). Pour compléter ces mesures, des campagnes intensives sont également mises en œuvre lors de la première année, impliquant un PTR-MS à temps de vol, plus sensible et permettant l'analyse d'une plus large gamme de composés, et deux chromatographies en phase gazeuse, assurant la mesure d'alcane et alcènes légers et la séparation de certains isomères (xylènes, terpènes, ...). Un contrôle qualité important sera appliqué aux données obtenues, pour qu'elles soient conformes aux recommandations d'ACTRIS.

Au niveau scientifique, la question de la caractérisation sur le long terme des COV en Ile de France reste ouverte, en raison du peu de mesures effectuées. Le second objectif de cette thèse est donc d'étudier la phénoménologie des COV à la station du SIRTA, représentative de la région parisienne. Pour cela, la stratégie déployée passe par l'analyse sur la période 2020-2021 de la variabilité temporelle (saisonnnière et journalière) des niveaux de COV, de l'impact des paramètres météorologiques et des masses d'air sur ceux-ci, ainsi que l'influence des confinements dus au COVID-19 en 2020.

### **I.3.2. Etude des sources des composés organiques**

Pour mieux appréhender les sources et processus régissant les niveaux de composés organiques dans l'air ambiant, une technique utilisée est la déconvolution des sources par factorisation matricielle (PMF, pour *Positive Matrix Factorization*). Cette méthodologie est actuellement utilisée pour améliorer la compréhension de la composition et des sources de l'aérosol organique mesuré par spectrométrie de masse pour aérosols (ACSM). Néanmoins, la PMF classique est très chronophage pour l'analyse sur le long terme. Pour cela, une nouvelle option de PMF automatique (glissante), permettant de traiter une longue période en une fois, est appliquée au SIRTA sur les données de l'ACSM en 2016-2017 et évaluée au regard de la PMF classique. Cette analyse intervient dans le cadre d'un projet européen pour la production d'un protocole harmonisé de détermination des

sources par PMF glissante, où les résultats obtenus participeront à une étude de la variabilité spatiale de l'AO en Europe.

D'autre part, l'application de la PMF uniquement sur les données de l'ACSM ne permet pas une résolution explicite des fractions secondaires de l'AO. Pour améliorer les connaissances sur celles-ci, une étude des sources en lien avec ses précurseurs gazeux est effectuée. Pour cela, une analyse de PMF est appliquée à un jeu de données couplant ACSM et PTR-MS, permettant une caractérisation de la fraction organique à résolution temporelle relativement fine (1 heure) sur une saison entière.

### **I.3.3. Organisation du manuscrit**

L'organisation du manuscrit est schématisée sur la Figure I.24 et s'articule selon les deux axes principaux de mon travail de thèse :

La première partie comprend le Chapitre 2 qui présente les méthodologies expérimentales, c'est-à-dire la station d'observation du SIRTA, les instruments dont les données ont été utilisées, et la mise en place des mesures de COV par PTR-MS. La phénoménologie des COV, étudiée à partir du jeu de données obtenu durant les deux premières années de mesure du PTR-MS fait l'objet du Chapitre 3.

La deuxième partie concerne l'utilisation de la factorisation matricielle comme outil de déconvolution des sources de composés organiques dans l'atmosphère. Le Chapitre 4 présente de manière assez générale la technique classique de PMF et ses limites actuelles, ce qui permet d'introduire les Chapitres 5 et 6. Le Chapitre 5 traite de l'application de la PMF glissante aux données de l'ACSM du SIRTA et sa comparaison avec les résultats d'autres stations en Europe, dans le cadre du projet COST COLOSSAL. Enfin, le Chapitre 6 présente une analyse des sources combinée ACSM pour l'aérosol organique et PTR-MS pour les COV, technique encore peu utilisée car difficile à mettre en œuvre mais prometteuse pour mieux comprendre la pollution organique secondaire.

# I. Contexte scientifique, état de l'art et objectifs de thèse

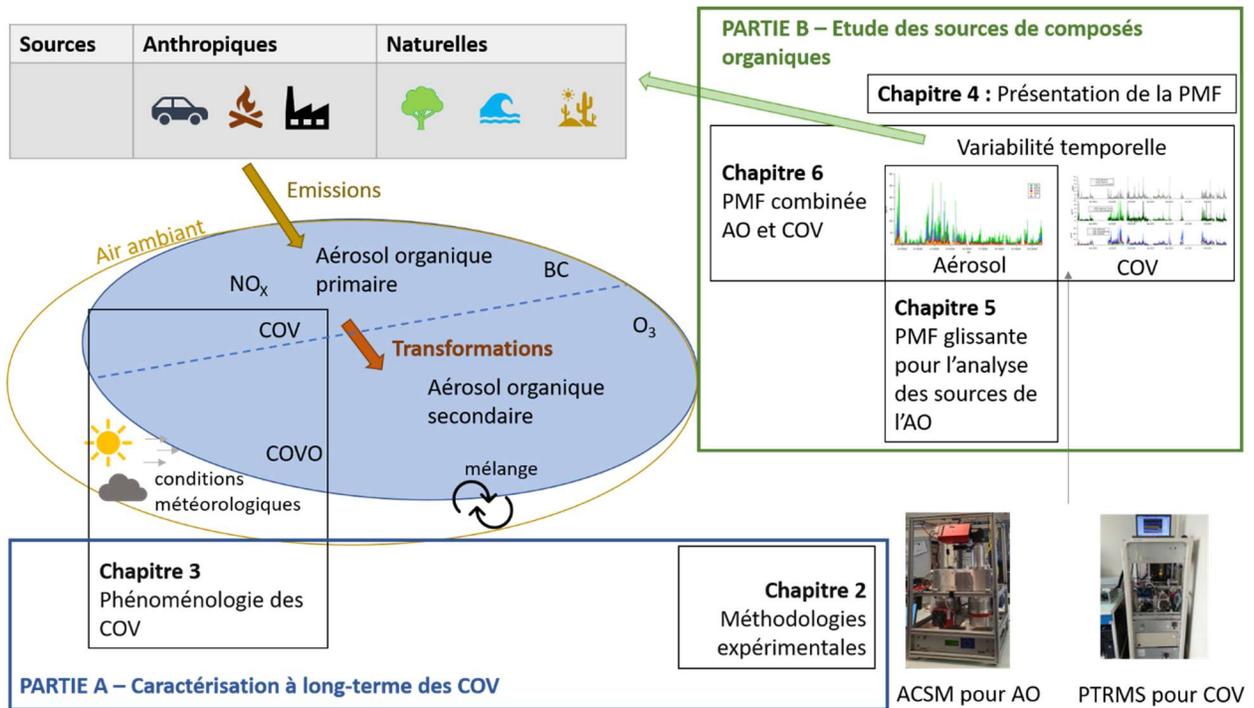


Figure I.24: Représentation schématique des chapitres 2 à 6 au cœur du présent manuscrit de thèse

Enfin, en conclusion, le dernier chapitre permet de synthétiser et de discuter les principaux enseignements et les perspectives de ce travail de thèse.



# **CHAPITRE II – METHODOLOGIES EXPERIMENTALES**



## II. Méthodologies expérimentales

### II.1. Contexte

#### II.1.1. La station de mesure SIRTA-ACTRIS

##### II.1.1.1. La plateforme d'observation du SIRTA

Le Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique (SIRTA<sup>5</sup>) est situé sur le plateau de Saclay, à une vingtaine de kilomètres au sud-ouest de Paris (Haefelin et al, 2005). Cet observatoire de l'atmosphère fait partie de l'Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL<sup>6</sup>). Le SIRTA a été fondé en 1999 et est composé de 5 différentes zones, dont les quatre premières sont localisées sur le campus de l'Ecole Polytechnique et la 5ème au LSCE.

Les thématiques de recherche du SIRTA couvrent l'étude des nuages de la surface à la troposphère haute par mesures radiatives, la caractérisation expérimentale et par modélisation des processus dynamiques de la couche limite atmosphérique (CLA), l'étude de la variabilité climatique notamment par l'élaboration de climatologies, les énergies renouvelables, les précipitations, ainsi que les aérosols et gaz réactifs, qui constituent les observations de la zone 5 et seront détaillées ci-après.

L'implantation du SIRTA est de type « péri-urbaine », c'est-à-dire semi-urbaine/semi-rurale, potentiellement influencée par la métropole de Paris, par les surfaces boisées et agricoles, zones résidentielles, ainsi que par le trafic routier sur les axes majeurs du sud-ouest de la région (N118, A10 ; Figure II.1).

---

<sup>5</sup>[sirta.ipsl.fr](http://sirta.ipsl.fr) et [sirta.ipsl.polytechnique.fr](http://sirta.ipsl.polytechnique.fr)

<sup>6</sup>[www.ipsl.fr](http://www.ipsl.fr)

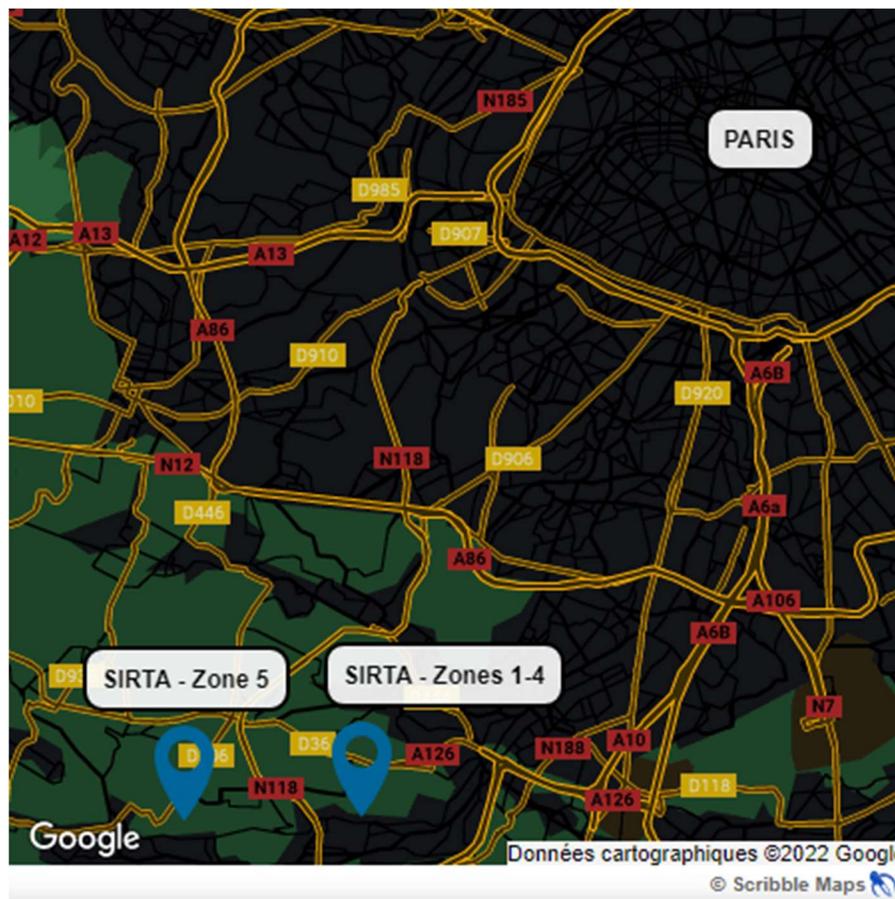


Figure II.1: Localisation du SIRTA - Zones 1-4 et Zone 5 par rapport à Paris en Ile-de-France

### II.1.1.2. SIRTA zone 5 – Mesures de la composition chimique de l’atmosphère

La zone 5 du SIRTA est localisée au bâtiment 705 du LSCE (CEA, Orme des Merisiers, 48.710 N, 2.148 E, 163m) et héberge depuis 2012 les mesures atmosphériques in-situ pour la surveillance et l’exploration de la composition chimique de l’atmosphère (Figure II.2). Ces mesures comprennent les gaz réactifs (oxydes d’azote, ozone, ammoniac), les aérosols (la concentration massique et en nombre, composition chimique, granulométrie) et les bioaérosols.

La suite de ce mémoire se focalise sur cette zone 5, qui sera définie comme « SIRTA » par simplification. Toutefois, on notera que les paramètres météorologiques utilisés dans ces travaux proviennent de la zone 1.

Une description des mesures long terme mises en place au SIRTA est donnée dans la section suivante (II.1.2), dans laquelle les mesures spécifiquement utilisées dans cette thèse seront détaillées.

## II. Méthodologies expérimentales

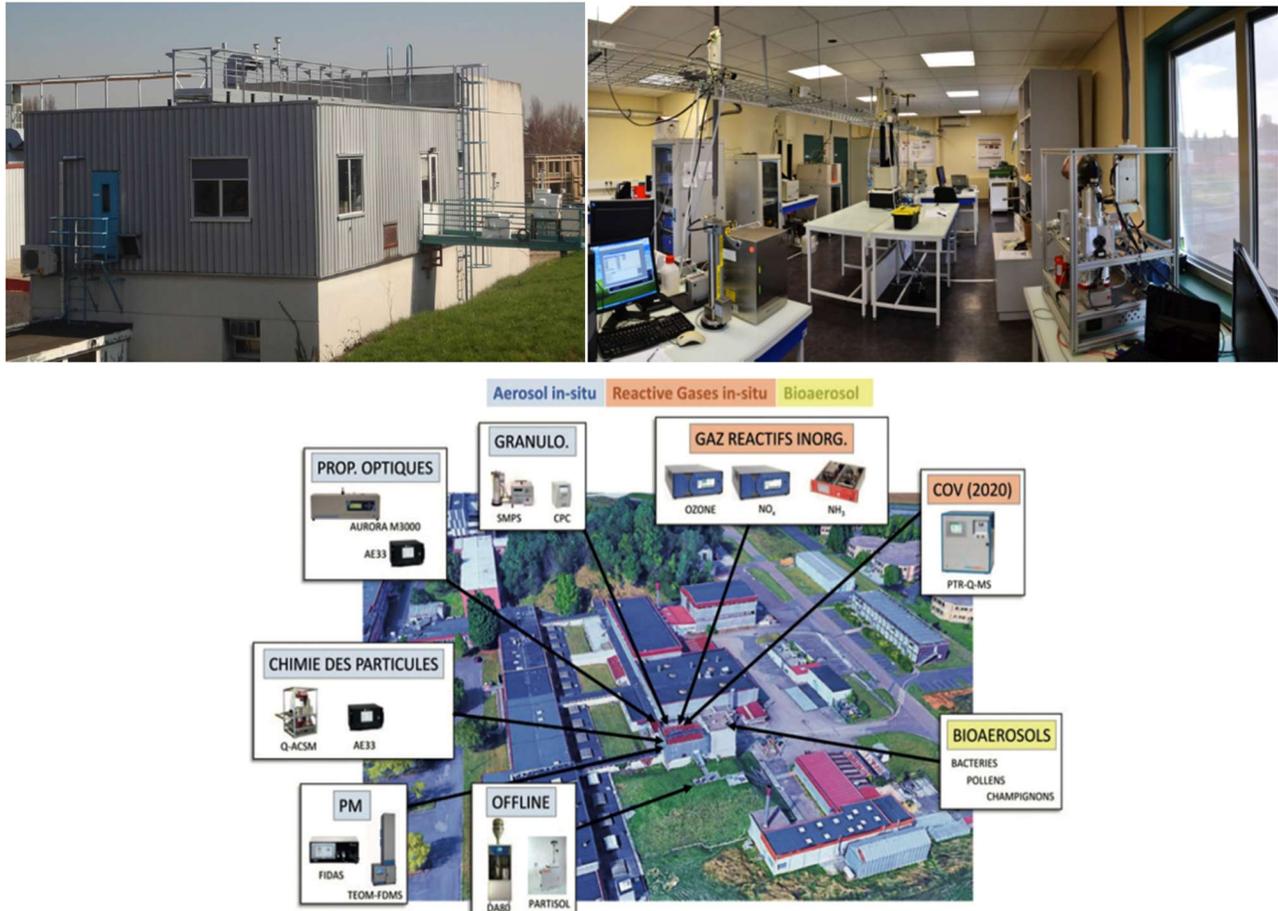


Figure II.2: Vues extérieure (en haut, à gauche) et intérieure (en haut, à droite) de la station d'observation in-situ du SIRTA z5. Récapitulatif des mesures effectuées au SIRTA (en bas). Crédit images : J-E Petit

Étant donné sa situation géographique spécifique, la station peut être sous influence directe du panache parisien, lorsque le vent vient de cette direction, ou sous conditions de bruit de fond régional autrement (Ait-Helal et al., 2014). De manière plus globale, le vent venant du Nord-Est apporte des masses d'air continentales potentiellement polluées et le vent d'ouest/sud-ouest apporte des masses d'air océaniques et donc plus propres (Figure II.3).

En plus d'héberger les mesures long-terme d'observation, la station participe régulièrement à des campagnes d'envergure en Ile-de-France. A titre d'exemple récent, en été 2022 a eu lieu la campagne ACROSS, dont l'objectif était de caractériser le mélange des panaches urbains et forestiers. Il s'agit d'une campagne multisite, avec un site forestier situé dans la forêt de Rambouillet, un site urbain situé à Paris Rive Gauche (PRG) et un site périurbain, le SIRTA, situé entre ces deux sites. Cette campagne était également

multiplateforme, avec des mesures au sol, sur une tour dans la forêt de Rambouillet, et en avion (Projet coordonné par C. Cantrell et V. Michoud, LISA).

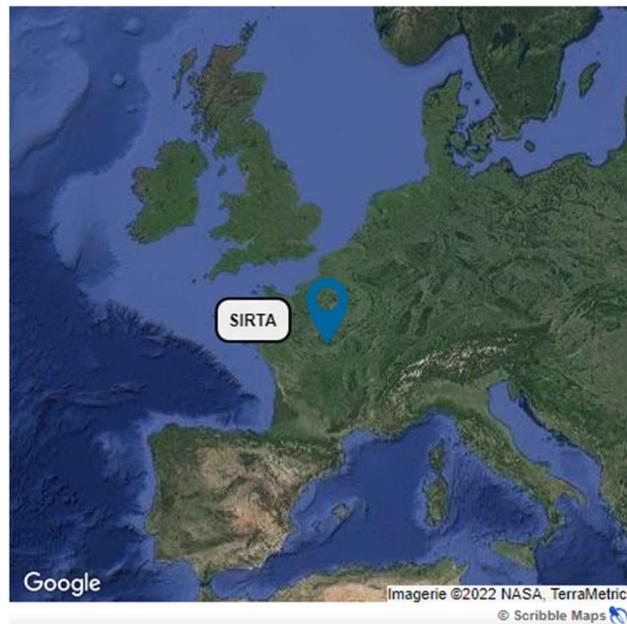


Figure II.3: Carte de l'Europe de l'Ouest et localisation du SIRT A (Scribble Maps, Google Maps)

### II.1.2. Les mesures long-terme au SIRT A

Les données météorologiques utilisées dans le cadre de cette thèse proviennent de la zone 1 du SIRT A. La température de l'air, l'humidité relative, la pression et la vitesse et direction du vent sont mesurées par capteurs à 2 mètres du sol depuis 2003 et à résolution native de 5 secondes (Haefelin et al., 2005; Chiriaco et al., 2018). La température ambiante est mesurée par thermomètre à résistance en Platinium (PT-100), l'humidité relative par hygromètre HMP110, la pression par baromètre (PTB110), la vitesse du vent est mesurée par anémomètre A100R et enfin la direction du vent est obtenue par une girouette 200P. Des mesures de rayonnement solaire, utilisant le paramètre PAR (photosynthetically active radiation), ainsi que des données de lidar et céломètre automatiques pour la hauteur de couche limite, traitées par l'algorithme CABAM sont également disponibles à la zone 1 du SIRT A.

Le Tableau II.1 ci-dessous récapitule pour les mesures long-terme au SIRT A, l'instrument utilisé, la période de disponibilité et la résolution temporelle des mesures. Pour les données utilisées dans le travail de thèse, le prélèvement, traitement et validation des mesures sont détaillés ci-dessous. Les instruments principaux sont les deux

## II. Méthodologies expérimentales

spectromètres de masse, le Q-ACSM pour la mesure de la composition des aérosols et le PTR-Quad-MS pour la mesure des composés organiques volatils, dont les principes de fonctionnement et conditions d'opération au SIRTA seront explicités, et la mise en œuvre du PTR-MS sera particulièrement détaillée. Les données serviront notamment pour une étude de détermination des sources combinée dans le Chapitre 6.

Les premières données des aérosols (2012-2013) ont permis de caractériser la représentativité du site pour ces polluants (Petit, 2014). Celle-ci dépend des sources plus ou moins éloignées, ainsi que de la durée de vie des polluants.

Tableau II.1: Présentation des mesures long-terme de gaz réactifs et aérosols au SIRTA.

	Paramètre	Instrument, constructeur	Résolution	ACTRIS	Disponibilité
Gaz	NO	T200UP, Teledyne	1 min	X	2012-2021
	NO <sub>2</sub>	T200UP, Teledyne	1 min	X	2012-2021
	O <sub>3</sub>	T400, Teledyne	1 min		
	NH <sub>3</sub>	AiRRmonia, Mechatronics LCE	5 min		2012-2020 2021
	COV	Cartouches, Sypac PTR-Quad-MS, Ionicon	2/semaine 5 min	X X	2012-2018 2020-2021
Particules	MO, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> (PM <sub>1</sub> )	Q-ACSM, Aerodyne Research Inc.	30 min	X	2012-2021
	Black Carbon (PM <sub>2.5</sub> )	Aethalomètre AE33, Magee Scientific	1 min	X*	2013-2021
	PM <sub>1, 2.5, 10</sub>	TEOM-FDMS, Thermo Scientific	15 min		2012-2021
	PM <sub>1, 2.5, 4, 10</sub>	Fidas, Palas	1 min		2012-2021
	Granulométrie aérosols (PM <sub>0.01-1</sub> )	SMPS, Grimm	5 min	X	2012-2021
	EC-OC (PM <sub>2.5</sub> )	Partisol, Thermo Scientific	24h	X	2012-2021
	Diffusion (PM <sub>2.5</sub> )	Néphélomètre, Ecotech	5 min	X	2012-2021
	Bioaérosols		24h		

*EC = carbone élémentaire ; OC = carbone organique ; MO = matière organique ; COV = composés organiques volatils ; les données en cours de labellisation ACTRIS sont marquées d'une croix dans la colonne correspondante. Seules les données en noir sont utilisées dans le cadre de ma thèse.*

*\*La variable suivie et soumise à ACTRIS est le coefficient d'absorption*

La comparaison des mesures de PM<sub>2.5</sub> et PM<sub>1</sub> au SIRTA et dans d'autres stations d'Île de France (notamment du réseau AirParif) montrent des niveaux similaires et relativement

homogènes dans la région (Petit, 2014). Pour ce qui est de la composition chimique des particules, il a également été montré que les concentrations en matière organique et espèces inorganiques secondaires sont globalement homogènes au niveau de la région (Bressi et al., 2013; Freutel et al., 2013). En revanche, les niveaux de carbone suie (BC pour *black carbon*) – notamment sa fraction provenant du trafic (BC<sub>ff</sub>) – sont sensiblement plus élevés pour les stations plus proches des sources de trafic.

De même, l'étude de Languille (2019) a indiqué que le ratio NO/NO<sub>2</sub> est plus faible au SIRTa que dans des stations de type « trafic » ou « urbain » d'Ile de France. Concernant la fraction provenant de la combustion de biomasse (BC<sub>wb</sub>), les niveaux sont plus homogènes entre les différentes stations d'Ile-de-France.

Une comparaison en hiver 2017-2018 des niveaux sur 3 sites d'Ile de France (Paris centre, Créteil et SIRTa) montre que les composés organiques volatils (COV) ont des niveaux clairement supérieurs pour les sites plus proches du centre de Paris que le SIRTa, notamment pour le méthanol, l'acétaldéhyde et l'acétone, pour lesquels les niveaux sont bien plus élevés à Créteil (mesures effectuées au LISA) qu'au SIRTa. D'autre part, les niveaux de toluène et des composés aromatiques en C8 (xylènes, éthylbenzène) sont également plus élevés à Paris, dû à leur source trafic plus importante et potentiellement de nature différente (i.e., davantage de deux-roues à Paris centre ; Salameh et al., 2019). En revanche, les niveaux de benzène, composé à plus longue durée de vie, sont plus homogènes régionalement (Languille et al., 2020).

Ces comparaisons avec Paris centre ont également été effectuées pour les mesures de COV mises en place dans le cadre de la présente thèse et seront discutées dans le chapitre 3.

### II.1.2.1. Mesure du carbone suie

Le carbone suie est généralement étudié sous deux formes : le carbone élémentaire (EC) se rapporte à ses propriétés thermo-optiques, tandis que le Black Carbon (BC) se base sur ses propriétés d'absorption, dont la quantification se fait par mesure optique. Le terme « black carbon » est souvent utilisé pour mentionner les particules de carbone suie issues de la combustion, mais il est plus juste d'utiliser le terme « equivalent Black Carbon » (eBC), car la mesure optique ne peut être convertie en concentration massique qu'avec

le coefficient d'absorption massique, dont le choix fait encore l'objet de discussion au sein de la communauté (LCSQA, 2020).

Pour le BC, les aethalomètres de type AE33 (Magee Scientific, Figure II.4) permettent une mesure d'absorption dans sept longueurs d'onde. Cette technique rend possible la déconvolution des principales sources de BC : fuel fossile (*BC<sub>ff</sub>*) et combustion de biomasse (*BC<sub>wb</sub>*). Dans le cadre des mesures long-terme au SIRTA, un AE33 est en fonctionnement depuis début 2013.



Figure II.4: Aethalomètre AE33 à la station du SIRTA. Crédit photo : C. Kalalian

### II. 1.2.1.a. Principe de fonctionnement de l'AE33

L'aethalomètre se base sur la mesure de l'atténuation de la lumière causée par le dépôt de particules sur un filtre, quantifiée selon la formule suivante :

$$ATN = 100 \times \ln \left( \frac{I_0}{I} \right) \quad (II.1)$$

Avec ATN l'atténuation,  $I_0$  l'intensité du faisceau incident et  $I$  l'intensité lumineuse après le filtre où sont déposées les particules.

L'aethalomètre AE33 permet, par la mesure à deux débits de prélèvements, de compenser en temps réel l'effet de charge (*loading effet*), comme décrit par Drinovec et al. (2015) et présenté sur la Figure II.5 :

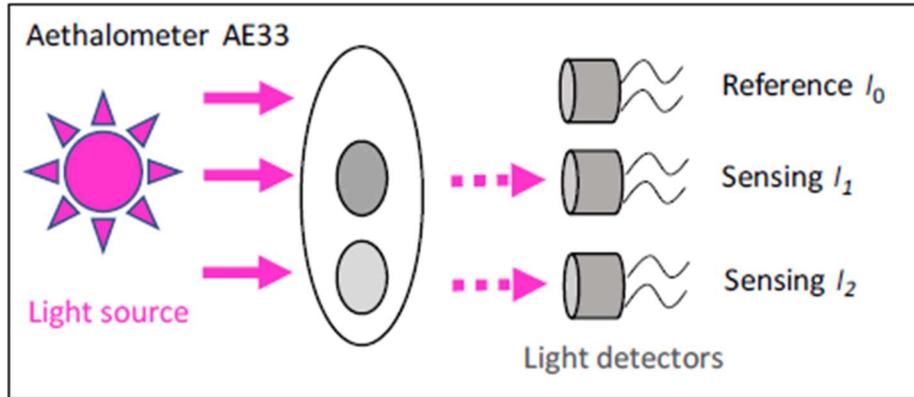


Figure II.5: Principe de mesure de l'AE33 (Source : Y. Zhang, 2019)

L'effet de charge définit la non-linéarité entre l'atténuation de la lumière par le BC et sa charge de surface, lorsque la charge croît, par effets de saturation du filtre et de diffusion due à la présence de particules de natures différentes, ce qui engendre une baisse de sensibilité de la mesure (Weingartner et al., 2003; Drinovec et al., 2015 ; LCSQA, 2020).

Le coefficient d'atténuation  $b_{atn}$  est ensuite obtenu en corrigeant l'atténuation par la surface du filtre collectant les particules et la perte de débit du prélèvement dû au filtre. Le coefficient d'absorption est déduit du coefficient d'atténuation selon la formule suivante :

$$b_{abs} = \frac{b_{atn}}{C} \quad (II.2)$$

Avec C le paramètre de diffusion multiple de la lumière sur le filtre, qui permet de tenir compte de la différence des propriétés optiques du BC sur le filtre, par rapport à ses propriétés dans l'air (Weingartner et al., 2003).

La valeur de la concentration en carbone suie, en  $ng \cdot m^{-3}$ , est obtenue comme suit :

$$BC = \frac{b_{abs}}{\sigma} \quad (II.3)$$

Où  $\sigma$  correspond à la surface efficace d'absorption, qui exprime l'efficacité d'absorption des particules prélevées sur une bande filtrante et dépend du type d'instrument (LCSQA, 2020). Les valeurs de  $\sigma$  utilisée pour l'AE33 sont indiquées dans le Tableau II.2:

Tableau II.2: Surface efficace d'absorption par longueur d'onde de l'AE33

Longueur d'onde (nm)	370	470	520	590	660	880	950
$\sigma$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	18.47	14.54	13.14	11.58	9.89	7.77	7.19

Par convention, la concentration de BC est déterminée pour la longueur d'onde de 880 nm, puisque dans le domaine proche IR seules les particules carbonées réfractaires absorbent la lumière (LCSQA, 2020).

#### II. 1.2.1.b. Correction et validation des données

Le processus de validation des données BC au SIRTA a été mis au point par le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA<sup>7</sup>). L'effet de charge, qui apparaît lorsque le niveau d'atténuation de la bande filtrante devient important, doit être pris en compte et corrigé, en appliquant la formule (LCSQA, 2020) :

$$BC = \frac{BC_{mesuré}}{1 - k \times ATN}$$

Avec  $k$  le coefficient de compensation, déterminé par comparaison entre des mesures d'atténuation effectuées à deux débits.

Les valeurs négatives sont invalidées, et la dépendance spectrale entre  $\ln(b_{abs})$  et les sept longueurs d'onde est vérifiée. La pente, correspondant à l'exposant d'Angström ( $-\alpha$ ), doit être comprise entre -0.75 et -3, et le coefficient de corrélation doit être supérieur ou égal à 0.9 pour que la mesure soit validée.

#### II. 1.2.1.c. Discrimination des fractions trafic et combustion de biomasse

Sandradewi et al. (2008) a proposé une méthode de déconvolution du BC en ses fractions « fuel fossile » et « combustion de biomasse » correspondant, en Ile-de-France, principalement au trafic routier et au chauffage au bois résidentiel, respectivement (Petit et al., 2015). Cette méthodologie se base sur la différence du signal d'absorption en proche IR et en UV : dans les longueurs d'onde proches de l'UV, certaines molécules organiques présentes dans la fumée de bois (HAP, aromatiques...), souvent regroupées sous le terme « *Brown Carbon* », contribuent à l'augmentation de l'absorption mesurée par l'Aethalomètre (Kocbach et al., 2006; Sandradewi et al., 2008). En revanche, dans le proche IR, c'est principalement le BC pur qui absorbe la lumière. Ainsi, les mesures

<sup>7</sup><https://www.lcsqa.org/fr>

d'absorption à différentes longueurs d'onde permettent d'estimer la contribution de ces sources de combustion majoritaires en zone urbaine ou périurbaine en France.

Dans ce modèle, l'absorption mesurée  $b_{abs}$  à une longueur l'onde  $\lambda$  est supposée être expliquée par l'absorption liée à la combustion de fuel fossile ( $b_{abs,ff}$ ) et au chauffage au bois ( $b_{abs,wb}$ ), ce qui donne :

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

Où :

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

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

En combinant ces équations, on peut calculer  $b_{abs,wb}(\lambda_{UV})$  :

$$b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) = \frac{b_{abs}(\lambda_{UV}) - \frac{\lambda_{UV}^{-\alpha_{ff}}}{\lambda_{IR}^{-\alpha_{ff}}}}{1 - \left(\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}\right)^{\alpha_{wb}} \times \left(\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}\right)^{-\alpha_{ff}}} \quad (II.7)$$

De plus, on a :

$$b_{abs,wb}(\lambda_{IR}) = b_{abs,wb}(\lambda_{UV}) \times \left(\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}}\right)^{\alpha_{wb}} \quad (II.8)$$

A partir de là, on calcule  $BC_{wb}$  par :

$$BC_{wb} = \frac{b_{abs,wb}(\lambda_{IR})}{b_{abs}(\lambda_{IR})} \quad (II.9)$$

Et on en déduit  $BC_{ff}$  comme suit :

$$BC_{ff} = BC - BC_{wb} \quad (II.10)$$

La détermination des coefficients d'Angström  $\alpha_{wb}$  et  $\alpha_{ff}$  sont la principale source d'incertitude sur cette approche. Pour déterminer leur valeur, il est nécessaire de tracer la courbe de répartition des exposants d'Angström pour chaque mesure au cours de la période ; les 2<sup>ème</sup> et 98<sup>ème</sup> centiles correspondront à des valeurs influencées par le trafic et la combustion de biomasse, respectivement.

### II.1.2.3. Mesure de la composition chimique de l'aérosol

La composition chimique de la fraction non réfractaire de l'aérosol submicronique (NR-PM<sub>1</sub>) est mesurée grâce à un ACSM (*Aerosol Chemical Speciation Monitor*, Figure II.6).

#### II. 1.2.3.a. Principe de fonctionnement de l'ACSM

L'ACSM mis en place pour le suivi à long-terme de la composition chimique des NR-PM<sub>1</sub> au SIRTA utilise un quadripôle pour la détection ionique et est distribué par Aerodyne Research. Cet instrument permet de quantifier l'aérosol selon la matière organique (MO), le nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), l'ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), le sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), et le chlorure (Cl<sup>-</sup>). Le principe de fonctionnement est présenté Figure II.7 et détaillé dans les prochains paragraphes (Ng et al., 2011 ; Petit, 2014).

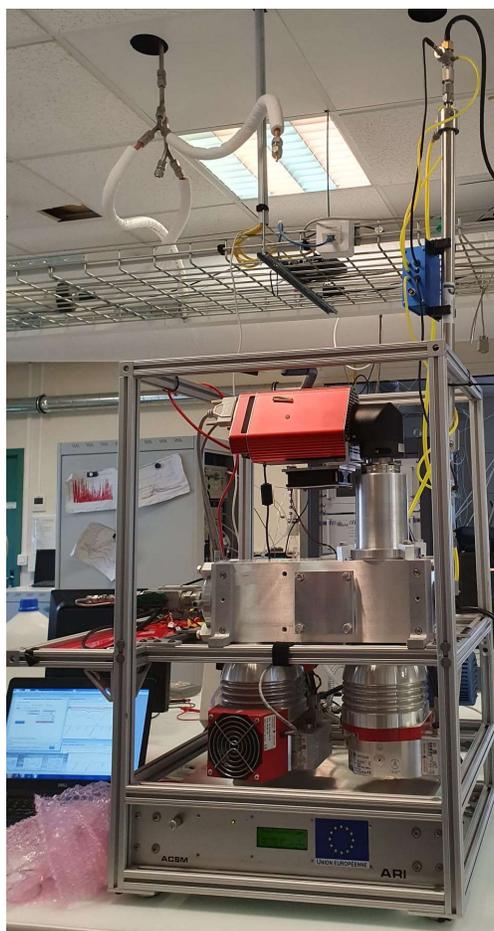


Figure II.6: Photo du Q-ACSM à la station du SIRTA. Crédit photo : C. Kalalian

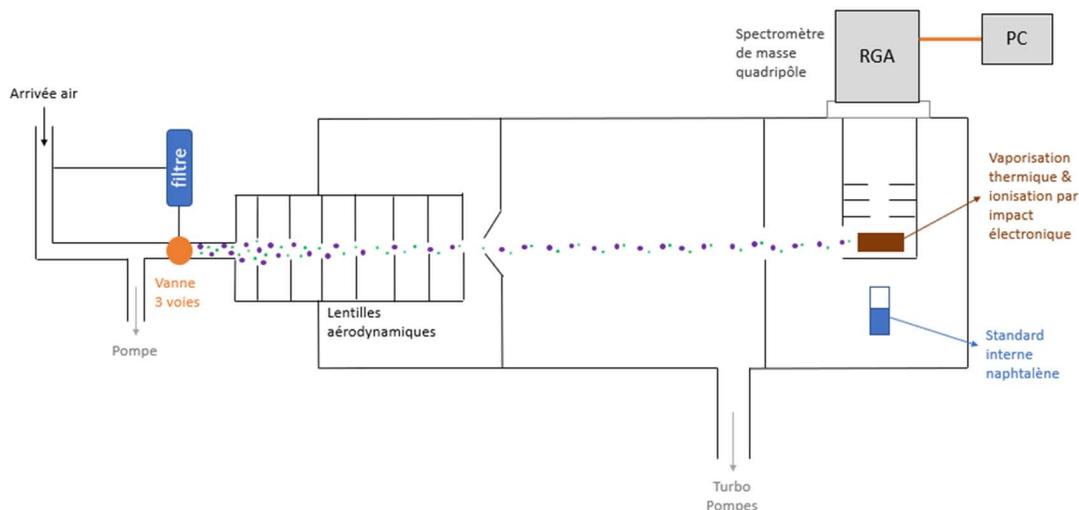


Figure II.7: Principe de fonctionnement de l'ACSM schématisé (adapté de Ng et al., 2011)

L'entrée d'air ambiant contenant les aérosols doit se faire dans un tube vertical, constitué d'un matériau conducteur comme l'inox ou le cuivre, pour réduire les pertes de particules (LCSQA, 2018). Une vanne 3 voies permet d'alternier un flux passant directement dans l'ACSM, correspondant à l'échantillon avec aérosol, avec un flux passant par un filtre, ne contenant donc plus de particules. La différence entre les deux correspond donc à la phase particulaire seulement, ce qui permet de faire un blanc instrument et de prendre en compte les caractéristiques gazeuses de l'environnement analysé.

Les lentilles aérodynamiques permettent d'échantillonner et de sélectionner les particules selon leur taille pour focaliser celles submicroniques à l'intérieur de l'ACSM. Celles-ci sont ensuite envoyées dans la chambre de détection, sous vide, où elles sont impactées sur un cylindre en tungstène chauffé à 600°C. Les particules non-réfractaires sont alors vaporisées et ionisées par impact électronique à 70eV. Les molécules fragmentent fortement et les fragments sont ensuite séparés par quadripôle, les signaux électriques amplifiés et détectés par le détecteur SEM (pour *Secondary Electron Multiplier*). Un balayage des masses de  $m/z$  10 à 150 est effectué environ toutes les minutes par l'ACSM.

Dans la chambre de détection est placé un standard interne contenant une source de naphthalène, dont l'émission dépend de la température de la chambre, et permettant de mesurer l'efficacité de transmission du système quadripôle RGA, dépendante de chaque ion. Ce standard permet également un suivi routinier de la performance de l'instrument.

Le spectre de masse obtenu correspond à l'intensité (en ampère) par ratio masse sur charge ( $m/z$ ) à une résolution massique unitaire. Cependant, dû à la fragmentation importante, aucune spéciation chimique n'est possible en se basant seulement sur le spectre de masse. Pour obtenir l'information sur la nature chimique des fragments, il est nécessaire de se référer à la table de fragmentation d'Allan et al. (2004). La Figure II.8 illustre l'attribution des  $m/z$  aux différentes espèces chimiques quantifiées par l'ACSM.

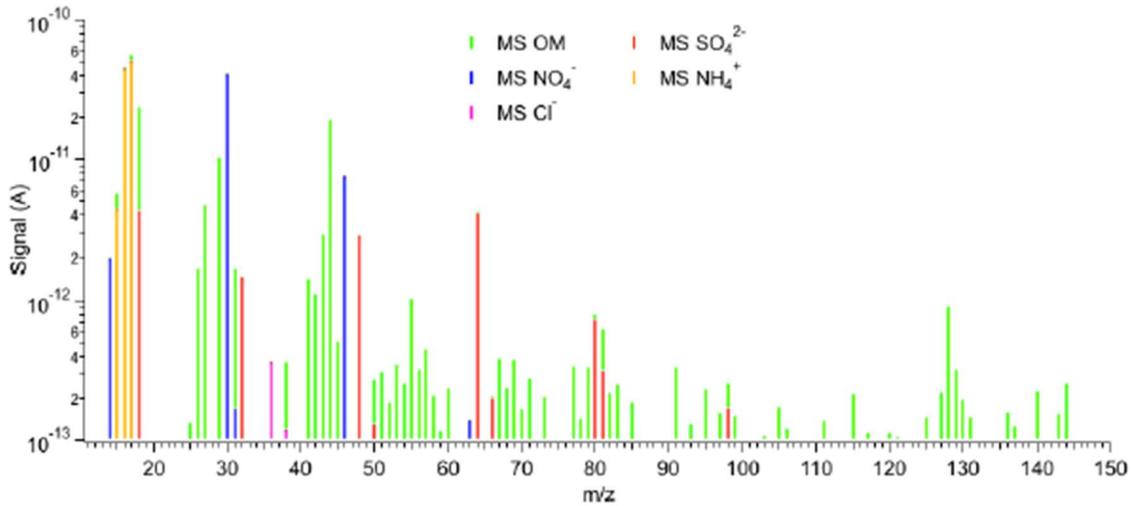


Figure II.8: Spectre de masse obtenu par l'ACSM et répartition des espèces chimiques par masse détectée (Source : J-E Petit)

### II. 1.2.3.b. Calcul des concentrations et calibration de l'instrument

Le calcul des concentrations est effectué à partir du signal de fragments  $m/z_i$  de chaque espèce  $s$ , et dépend de plusieurs paramètres, d'après la formule suivante (Ng et al., 2011a) :

$$C_s = \frac{CE}{T_{m/z}} \times \frac{10^{12}}{RIE_s} \times \frac{Q_{cal} \cdot G_{cal}}{RF_{NO_3}} \times \frac{1}{Q \cdot G} \times \sum IC_{s,i} \quad (II.11)$$

Avec  $C_s$  la concentration en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $CE$  l'efficacité de collection des particules dans l'ACSM,  $T_{m/z}$  la correction de transmission ionique,  $RIE_s$  l'efficacité d'ionisation pour chaque espèce  $s$ ,  $Q$  et  $Q_{cal}$  le débit d'air respectivement pendant la mesure et la calibration,  $G$  et  $G_{cal}$  le gain respectivement pendant la mesure et la calibration,  $RF_{NO_3}$  le facteur de réponse de l'instrument, et  $IC_{s,i}$  correspond au signal du fragment  $m/z_i$  de l'espèce  $s$ .

Le débit d'air  $Q_{cal}$ , lors de la calibration, est mesuré à l'aide d'un débitmètre volumique et d'un capteur de pression placés au niveau de la lentille aérodynamique, pour vérifier la relation entre le débit et la pression. Le gain  $G$  correspond à l'amplification du signal

électrique par le SEM et sera le même pendant la mesure et la calibration si les conditions d'opération sont identiques. Le facteur de réponse de l'instrument  $RF_{NO_3}$  est basé sur la détection du nitrate et proportionnellement relié à l'efficacité d'ionisation de l'ACSM. L'efficacité d'ionisation de chaque espèce (IE) représente le facteur de conversion du signal en ampère à la concentration en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (Canagaratna et al., 2007). Celle-ci est calculée pour le nitrate ( $IE_{NO}$ ), puis déterminée pour chaque espèce  $s$  par :

$$\frac{IE_s}{MW_s} = RIE_s \frac{IE_{NO_3}}{MW_{NO_3}} \quad (\text{II.12})$$

où MW est la masse moléculaire. Des valeurs fixes de RIE sont utilisées pour la MO (1.4) et  $NO_3$  (1.05), tandis que  $RIE_{SO_4}$  est déterminé à chaque calibration.

Enfin, l'efficacité de collection CE représente la perte de particules dans l'instrument, notamment liée aux effets de rebond sur le vaporizer. Si une valeur de 0.5 est attribuée par défaut pour des vaporizers « standard », une correction est appliquée a posteriori suivant la composition chimique des particules (Middlebrook et al., 2012). Ici, elle n'a pas été appliquée aux m/z de la matière organique.

Le traitement des données est effectué sur Igor, avec la procédure « acsm local », permettant de vérifier, corriger et extraire les concentrations en MO,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $Cl^-$ . La procédure permet également de récupérer le spectre de masse organique, en ayant soustrait les fragments correspondant aux composés inorganiques du spectre de masse complet.

### II. 1.2.3.c. Validation des données

L'assurance qualité et le contrôle qualité des données est effectué par le personnel de l'INERIS et du LSCE, en particulier pour les routines de nettoyage des lignes, vérification et calibration des débits, mesures des blancs, réglage et calibration des paramètres. La validation des données obtenues est assurée par le chercheur responsable des mesures de l'ACSM.

La station du SIRTa héberge également le centre de calibration des ACSM d'ACTRIS Europe (ACMCC, pour *Aerosol Chemical Monitor Calibration Centre*). Ce centre de calibration est supervisé par l'INERIS, le CNRS et le CEA. Une première intercomparaison des ACSM a eu lieu en 2013, puis en 2016 et 2018, et enfin deux ont eu lieu en automne 2022. Ces intercomparaisons permettent de valider la performance des différents instruments participant à cet exercice, ainsi que d'améliorer les connaissances sur la réponse des ACSM aux différents composés organiques et inorganiques (Crenn et al., 2015; Freney et al., 2019).

L'intercomparaison de 2016 a notamment permis de proposer une nouvelle méthode de calibration pour améliorer l'efficacité d'ionisation de  $\text{NH}_4$  et  $\text{SO}_4$ . Dans cette méthode, c'est le mode d'acquisition « full scan » qui est utilisé au lieu du « jump scan ». Le mode *full scan* balaie l'entièreté du spectre de masse, tandis que le mode *jump scan* ne mesure que des  $m/z$  spécifiques. La calibration en mode *jump scan* ne laissait pas le temps aux particules contenant  $\text{SO}_4$  d'être complètement vaporisées, et le mode *full scan* permet d'être dans les mêmes conditions que les mesures ambiantes (Freney et al., 2019). Cette nouvelle calibration a également permis d'améliorer la reproductibilité entre ACSM des mesures des espèces inorganiques ainsi que l'accord avec les mesures des instruments colocalisés (Zhang, 2019).

### II.1.2.2. Mesure des oxydes d'azote

#### II.1.2.2.a. Principe de mesure

A la station du SIRTA, le NO et le  $\text{NO}_2$  sont mesurés par chimiluminescence à l'aide d'un T200UP (Teledyne, Figure II.9).



Figure II.9: T200UP pour la mesure des  $\text{NO}_x$  au SIRTA. Crédit photo : C. Kalalian

Pour mesurer le NO, celui-ci est oxydé avec de l'ozone produit en excès par un générateur. La réaction entre le monoxyde d'azote et l'ozone produit du dioxyde d'azote et du dioxygène selon :



Le  $\text{NO}_2^*$ , alors dans un état excité (\*), émet des photons ( $\lambda = 1200 \text{ nm}$ ) lors de son retour à l'état stable, selon la réaction suivante :



La mesure des radiations à la longueur d'onde de 1200 nm permet donc la quantification de NO<sub>2</sub> produit selon la réaction II.13 et de revenir ainsi à la concentration initiale en NO.

Pour ce qui est du NO<sub>2</sub>, sa mesure nécessite tout d'abord qu'il soit réduit en NO. Pour cela, une irradiation ultraviolette, produite par convertisseur photolytique (*blue light converter*) agit spécifiquement sur le NO<sub>2</sub> selon :



Le NO est ensuite quantifié de la même manière que précédemment (équations II.13 et II.14) ; la concentration en NO<sub>2</sub> ambiant est obtenue par soustraction de la mesure avec et sans convertisseur photolytique.

### II.1.2.2.b. Etalonnage et corrections des données

Des étalonnages de NO sont effectués régulièrement avec un point de mesure d'air zéro puis un point de mesure à 30 ppb en diluant un standard à 10 ppm. Le rendement de conversion NO-NO<sub>2</sub> du convertisseur photolytique est également régulièrement quantifié. L'équilibre chimique entre NO et NO<sub>2</sub> est modifié pendant le temps de séjour de l'air dans la ligne de prélèvement, à cause de la différence de luminosité avec l'extérieur. La photolyse du NO<sub>2</sub> est fortement ralentie en intérieur alors que la réaction entre NO et l'ozone se poursuit de la même manière, ce qui conduit à une surestimation de NO<sub>2</sub> et une sous-estimation de NO. Pour cela, une correction est recommandée par l'infrastructure de recherche ACTRIS, qui consiste à appliquer une formule prenant en compte la concentration ambiante en ozone et le temps de résidence dans la ligne de prélèvement. Cette correction est effectuée pour le SIRTA.

Une autre correction recommandée par ACTRIS concerne les niveaux nocturnes de NO. En l'absence de lumière et pour des niveaux ambiants d'ozone suffisamment élevés (supérieurs à 25 ppb), les valeurs de NO devraient se répartir autour de zéro. Les concentrations sont donc corrigées en soustrayant la médiane des valeurs de NO mesurées entre 20h et 4h. Cette correction est en cours d'implémentation pour les données du SIRTA.

### II.1.3. Mesures offlines de COV au SIRTA (2013-2018)

Dans une première phase, les mesures de COV au SIRTA étaient effectuées par prélèvement sur cartouches deux fois par semaine. Cette technique offline permettait

certes un suivi des niveaux de certains composés (les aromatiques), mais elle ne rendait pas compte de leur variabilité à plus fine échelle temporelle.

Une première campagne utilisant un spectromètre de masse à transfert de proton (PTR-MS, présenté ci-après) au SIRTA en hiver 2017-2018 a montré les avantages de cette technique pour le suivi à haute résolution temporelle des composés organiques volatils. Cette étude a notamment utilisé les cycles diurnes comme approche permettant de discriminer entre les sources trafic et chauffage au bois de certains COVs (Languille et al., 2020).

### II.2. Mise en place des mesures long-terme par PTR-MS

#### II.2.1. Fonctionnement de l'instrument

Dans le but de caractériser les COV en temps-réel et sur le long terme, un spectromètre de masse quadripôle à ionisation par transfert de proton (PTR-Quad-MS, pour *Proton-Transfer-Reaction Quadrupole Mass Spectrometer*, Ionicon Analytik, 2010) a été installé au SIRTA en janvier 2020 et est présenté sur la Figure II.10. Le principe de mesure de cet instrument repose sur l'ionisation des molécules gazeuses dans l'air par transfert d'un proton lors de la collision avec l'ion hydronium produit dans une source. Cette réaction fonctionne principalement pour les composés organiques volatils dont l'affinité protonique est supérieure à celle de l'eau. La détection et quantification se fait ensuite à l'aide d'un spectromètre de masse.

La Figure II.11 présente schématiquement le principe de fonctionnement du PTR-MS, qui est détaillé dans les paragraphes suivants.

## II. Méthodologies expérimentales



Figure II.10: PTR-Quad-MS en place au SIRTA pour les mesures long-terme de COV

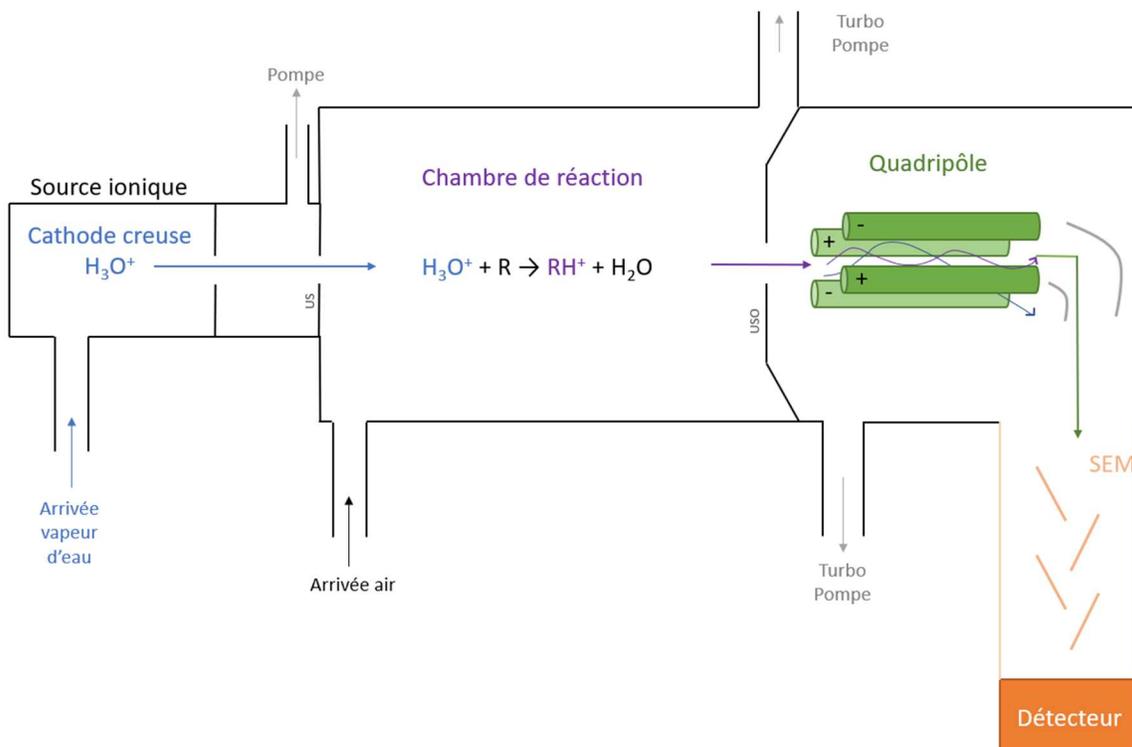


Figure II.11: Principe de fonctionnement du PTR-MS schématisé (adapté de Ionicon Analytik)

Dans la **source ionique**, de la vapeur d'eau pure arrive et est protonée par la cathode creuse, produisant des ions hydronium  $H_3O^+$ . Des amas d'ions sont également produits (*clusters*, en anglais)  $H_2O \cdot H_3O^+$  et  $(H_2O)_2 \cdot H_3O^+$ , donnant une indication sur l'humidité de l'échantillon analysé. Des impuretés,  $O_2^+$  et  $NO^+$ , peuvent également se former si de l'air provenant de la chambre de réaction pénètre dans la cathode creuse.

Dans la **chambre de réaction** (*drift tube* en anglais), l'air échantillonné arrive et la réaction de protonation des COV dont l'affinité protonique est supérieure à celle de l'eau a lieu selon :



Avec R le COV dans l'air et  $RH^+$  ce même COV protoné.

Cette ionisation par transfert de proton est une ionisation douce, la fragmentation sera donc réduite par rapport à une ionisation par impact électronique comme c'est le cas dans l'ACSM. La concentration en molécules protonées correspondra à la formule suivante (Lindinger et al., 1998) :

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 \times (1 - e^{-k[R]t}) \approx [H_3O^+]_0 [R]kt \quad (II.17)$$

Avec  $[H_3O^+]_0$  la concentration initiale en ions primaires,  $[R]$  la concentration du COV mesuré,  $k$  la constante de réaction de protonation de ce COV et  $t$  le temps de réaction, qui correspond à la durée passée par les ions primaires dans la chambre de réaction. Ce temps de réaction dépendra de la mobilité des ions primaires  $\mu$ , du champ électrique  $E$  et de la longueur de la chambre  $L_{\text{drift}}$ . L'abondance des ions primaires et leur détection peuvent fluctuer au cours du temps, c'est pourquoi le signal brut des COV doit être normalisé par le signal des ions primaires.

Les molécules protonées  $RH^+$  passent ensuite par le **quadripôle**, auquel une tension appliquée permettra de filtrer les COV en fonction de leur ratio masse sur charge  $m/z$ . Similairement à l'ACSM, le quadripôle du PTR-MS mesure pour une valeur unitaire de  $m/z$  entre  $m/z$  21 ( $H_3O^+$ ) et  $m/z$  150 environ.

Enfin, les ions passent par le **détecteur**, également un SEM (*secondary electron multiplier*), qui les convertira en un signal électrique quantifiable.

Le spectre de masse obtenu correspond à une intensité en coups par secondes (cps) par  $m/z$  unitaire. La charge étant égale à 1, la valeur de  $m/z$  correspondra directement à la masse  $M+1$  du COV. Cependant, le quadripôle ne permet pas de séparer les composés de même masse unitaire, dont les isomères.

Il est possible d'utiliser le quadripôle en deux modes : en mode scan, où toutes les  $m/z$  sont balayées, dans un intervalle de temps défini par l'utilisateur. Dans le second mode, l'utilisateur sélectionne les  $m/z$  qui seront mesurées. Le temps d'acquisition de chaque  $m/z$  unitaire est également défini, résultant en une résolution temporelle de quelques secondes à une vingtaine de minutes en fonction du mode, du nombre de  $m/z$  balayées et du temps d'acquisition pour chaque  $m/z$ .

### II.2.2. Conditions d'opération du PTR-Quad-MS au SIRT

#### II.2.2.1. Montage expérimental

La Figure II.12 présente schématiquement le montage que j'ai mis en place à l'aide de l'ingénieur responsable des mesures PTR-MS. L'entrée d'air se situe sur le toit du bâtiment 705 (LSCE) à une hauteur d'environ 15 m, ensuite transporté dans une ligne d'échantillonnage en PFA (*perfluoroalkoxy*) de 6 mètres. Cette ligne a un diamètre externe  $\frac{1}{2}$  pouce et interne de 9.53 mm. Une première pompe fournit un débit de  $7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ , ce qui, additionné à une seconde pompe de  $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  située dans la GCU, permet d'obtenir un débit d'environ  $8 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  dans la ligne, assurant un temps de résidence d'environ 3 secondes. L'air ambiant arrive dans le boîtier contenant une vanne et un système de chauffage. La ligne de prélèvement et le boîtier sont chauffés à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  pour éviter la condensation des COV dans le système.

D'autre part, l'air ambiant arrive à l'unité de calibration GCU (*gas calibration unit*), qui contient un épurateur (*scrubber*) : un catalyseur détruisant tous les COV présents dans le flux de gaz vecteur. Cet air zéro permet de faire un blanc instrumental, qu'il est possible de faire régulièrement grâce à la vanne automatique.

L'unité de calibration permet également d'étalonner l'instrument, en diluant un standard contenant certains des composés d'intérêt dans l'air zéro, pour évaluer la réponse de l'instrument (en cps) à différents rapports de mélange de COV (en ppb).

De plus, une bouteille cible contenant de l'air ambiant est également raccordée à la vanne multivoie afin d'être passée sur l'instrument.

Enfin, la sortie de vanne est reliée directement à l'entrée d'air dans le PTR-MS, un filtre à particules est placé sur la ligne pour éviter de salir ou boucher l'instrument.

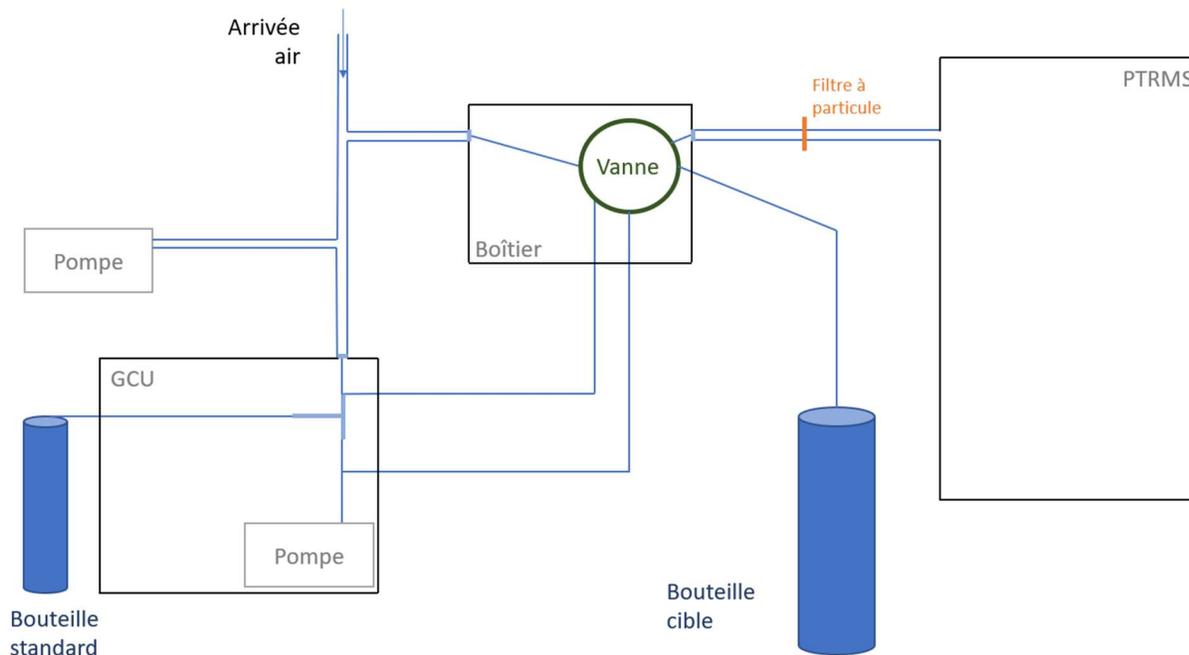


Figure II.12: Schéma du montage expérimental au SIRTA pour les mesures de COV par PTR-Quad-MS

### II.2.2.2. Paramètres de mesures

Pour assurer le bon fonctionnement de l'instrument, il est important de bien fixer les paramètres. Le Tableau II.3 présente les différentes grandeurs et les valeurs (min-max) associées.

Tableau II.3: Paramètres du PTR-MS et valeurs utilisées pour les mesures de 2020-2021

Nom	Symbole	Valeur (unité)
Pression dans chambre de réaction	$P_{\text{drift}}$	2,2 mbar
Température dans la chambre	$T_{\text{drift}}$	40 °C
Température de prélèvement	$T_{\text{inlet}}$	40 °C
Tension dans la chambre	$U_{\text{drift}}$	600 V
Débit d'eau	$F_{\text{H}_2\text{O}}$	5-8 mL·min <sup>-1</sup>
Tension	$U_{\text{SO}}$	90-130 V
Tension	$U_{\text{S}}$	80-120 V
Intensité de la source	$I_{\text{hc}}$	3-6 mA
Tension dans le SEM	$U_{\text{SEM}}$	2000-3500 V
Longueur de la chambre	$L_{\text{drift}}$	9,2 cm
Energie de collision	$E/N$	134,4 Td

Le rapport E/N correspond au ratio du champ électrique sur la densité en nombre du gaz dans la chambre de réaction et est calculé selon la formule suivante :

$$\frac{E}{N} = \frac{\frac{U_{drift}}{L_{drift}}}{\frac{N_A \times T_0 \times P_{drift}}{V_0 \times T_{drift} \times P_0}} \quad (\text{II. 18})$$

Où  $N_A$ , le nombre d'Avogadro vaut  $6,02 \cdot 10^{23}$ ,  $V_0$  le volume d'une mole de gaz est égal à 22,4 L à la température standard  $T_0 = 273$  K et à la pression standard 1013 mbar.

Les valeurs de pression, température et tension de la chambre de réaction sont maintenues à la valeur indiquée, pour avoir un rapport E/N constant de 134 Td. Une valeur de E/N plus faible produirait davantage de clusters d'eau  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}_3\text{O}^+$  dans l'instrument, pouvant également agir comme ions primaires. A l'inverse, une valeur plus élevée induirait une fragmentation plus importante des composés (Taipale et al., 2008).

Les autres paramètres tels que les tensions (US, USO), le débit d'eau, l'intensité de la source doivent être régulièrement optimisés, notamment après une maintenance ou un arrêt de l'instrument. La surveillance du bon fonctionnement de l'instrument, ainsi que les maintenances qui ont été nécessaires, dont l'optimisation des paramètres, sont présentées Section II.2.3. Après une ré-optimisation des paramètres, une calibration est effectuée pour prendre ces ajustements en compte.

### II.2.2.3. Choix des m/z mesurés

Tel que mentionné précédemment, le PTR-Quad-MS peut fonctionner en deux modes d'acquisition : en mode scan ou en choisissant au préalable des m/z mesurées. Le mode scan est souvent utilisé pour investiguer les m/z qui auront un signal distinct dans l'air ambiant, ce qui a été le choix pris pour la campagne d'hiver 2017-2018 (Languille et al., 2020). Cependant, un cycle complet avec une durée (*dwel time*) de 5 secondes par m/z prend 11 minutes. Pendant la période de mesure (2020-2021) et particulièrement fin 2020, il a été observé qu'une durée de 5 secondes par masse peut résulter en une faible sensibilité ; une durée de 10 secondes par m/z a donc été choisie, ce qui, pour un scan complet, résulterait en un temps de résolution de 22 minutes. De manière à ne pas perdre l'avantage de la résolution fine offerte par l'instrument, la méthode par sélection préalable des m/z a donc été choisie.

## II. Méthodologies expérimentales

Tableau II.4: *m/z* mesurées et composés correspondants. Les composés majoritaires (voir Section 4.2.1) sont indiqués en gras

<i>m/z</i>	Composé(s) correspondant(s)
31	<b>Formaldéhyde (estimation)</b>
33	<b>Méthanol</b>
42	<b>Acétonitrile</b>
45	<b>Acétaldéhyde</b>
46	Ethylamine, <b>diméthylamine, formamide, NO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>
47	<b>Ethanol, acide formique</b>
57	<b>Propenal</b> , butanol, <b>fragments HC</b>
58	<b>Allylamine</b>
59	<b>Acétone</b> , propanal
60	<b>Triméthylamine</b>
61	<b>Acide acétique</b> , propanol, glycolaldéhyde
63	<b>Diméthylsulfide</b>
69	<b>Isoprène, furane</b> , cyclopentène
71	<b>Méthyl vinyl cétone, methacroléine</b> , crotonaldéhyde, pentène, méthylglyoxal
73	<b>Méthyl éthyl cétone</b> , butanal, méthylpropanal, méthylglyoxal
75	<b>Méthylacétate, acide propanoïque, hydroxyacétone</b>
79	<b>Benzène</b>
81	<b>Monoterpènes</b> , hexenal
83	<b>Méthylfurane</b> , hexenol, hexanal, <b>C<sub>6</sub>H<sub>10</sub></b>
85	<b>Méthylbuténone</b> , éthyl vinyl cétone
87	<b>Butanedione, acide méthacrylique</b> , méthylbuténol
93	<b>Toluène</b>
97	<b>Furfural</b> , diméthylfurane
99	<b>Furandione, alcool furfuryl</b> , maléic anhydride
107	<b>Xylènes, éthylbenzène</b> , benzaldéhyde
111	<b>Benzènediol</b> , méthylfuraldéhyde
121	<b>Triméthylbenzènes</b>
137	<b>Monoterpènes</b>
139	<b>Nopinone</b>
147	<b>Dichlorobenzène</b>
151	Methoxyacétophénone, <b>pinonaldéhyde</b>

La sélection des *m/z* mesurées a ainsi été effectuée en se basant sur la littérature, ainsi que sur un balayage qui a été fait sur quelques jours avant de commencer les mesures long terme. Les masses sélectionnées correspondent aux principaux composés présents dans l'air et classiquement étudiés (de Gouw and Warneke, 2007; Blake et al., 2009; Yuan et al., 2017b), à des composés mis en évidence comme provenant de sources spécifiques :

trafic, chauffage au bois, activités agricoles (Bruns et al., 2017; Kammer et al., 2019a; Languille et al., 2020) et à des masses qui avaient un niveau significatif lors du balayage en mode scan. Le Tableau II.4 présente les  $m/z$  sélectionnées et les COV correspondant potentiellement. L'attribution des COVs aux  $m/z$  mesurées, dans le cadre de la station du SIRT, est discutée en Section II. 4.2.1, car à ce stade les connaissances des spécificités de la station en termes de COV ne sont pas suffisantes pour discriminer les composés effectivement présents dans l'air ambiant.

### II.2.2.4. Routine de mesure

Grâce au montage présenté sur la Figure II.12 et notamment à la vanne multivoie automatique, j'ai pu mettre en place une routine de mesure en suivant les recommandations d'ACTRIS, et notamment du centre d'expertise pour les mesures *in situ* de gaz traces réactifs (CiGas) pour le suivi long terme des COV. Dans un premier temps, cette routine consistait en une alternance de 1h de blanc toutes les 13h, ce qui permettait un temps de stabilisation et de rinçage suffisant pour la période de blanc, et que celui-ci ne soit pas effectué au même moment de la journée. Au cours de la thèse, une discussion avec CiGas sur les blancs a mis en évidence la nécessité d'avoir des blancs plus fréquents, de manière à bien suivre leur variabilité, pouvant dépendre des conditions atmosphériques et du laboratoire (température, humidité relative, contamination de la ligne lors de périodes de concentration ambiante élevée). Début 2022 a donc été instaurée une nouvelle routine de mesure avec des blancs plus fréquents et plus courts, de manière à ne pas perdre de temps de mesure : 40 minutes de blanc toutes les 6h40. Les dix premières minutes du blanc, correspondant au rinçage de la ligne après l'ambiant potentiellement pollué, sont systématiquement supprimées. De la même manière, au minimum les deux minutes avant et après un changement de voie sur la vanne sont systématiquement supprimées, dû au délai entre la première et dernière  $m/z$  durant l'acquisition et de manière à stabiliser la mesure. A titre d'illustration, les signaux ambiant et blanc de l'acide acétique sont indiqués Figure A.7, sur la période d'août 2020.

La procédure de calibration de l'instrument par le système GCU décrite Section II.2.2.1 est réalisée une fois par mois environ. Au cours des trois premières années de mesures long-terme, différents standards ont été utilisés, comprenant chacun entre 10 et 15 COV pouvant être étalonnées de cette manière. Un récapitulatif de ces standards et de leur composition est donné dans le Tableau II.5 et les certificats correspondants sont disponibles en annexe (Figure A.1-Figure A.6).

## II. Méthodologies expérimentales

Tableau II.5: Standards utilisés pour la calibration du PTR-MS en 2020-2022

Début	Fin	Référence du standard	Composition	Niveau
18-01-2020	10-09-2020	R0904, Ionicon Analytik	Méthanol, Acétonitrile, Acétaldéhyde, Acroléine, Acétone, Isoprène, Crotonaldéhyde, 2-Butanone, Benzène, Toluène, o-Xylène, a-pinène, 1,2-Dichlorobenzène	1 ppm
10-09-2020	15-06-2020	L5387, Ionicon Analytik	Méthanol, Acétonitrile, Acétone, Isoprène, Benzène, Toluène, Xylènes, Triméthylbenzène, 1,2-Dichlorobenzène	100 ppb
01-09-2021	28-04-2022	D155286, SIAD	Méthanol, Acétonitrile, Acétaldéhyde, Acroléine, Acétone, MEK, Benzène, Toluène, o-Xylène, a-pinène, 1,2-Dichlorobenzène	1 ppm
23-05-2022	Actuel	NPL	Méthanol, Acétonitrile, Acétaldéhyde, Acétone, Isoprène, Diméthylsulfide, 3-Butèn-2-one, 2-Butanone, Benzène, Toluène, m-Xylène, 1,2,4-Triméthylbenzène, 3-Carène	1 ppm

Le rapport de mélange dans la bouteille étant généralement de 1 ppm, les points d'étalonnage classiquement effectués étaient d'environ 1, 5, 15 et 20 ppb, obtenus en diluant respectivement 1, 5, 15 et 20 mL·min<sup>-1</sup> de standard dans 1000 mL·min<sup>-1</sup> d'air zéro + le débit de standard (par exemple :  $5/1005 \times 1000 = 4.98$  ppb théorique). Les coefficients de calibration de ces différents standards ont été comparés entre eux et ne varient pas plus de 25% d'un standard à l'autre (valeur moyenne : 7%). En 2022, l'obtention d'une bouteille de référence certifié du NPL (*National Physical Laboratory, UK, 2021*) a permis de valider ces standards, puisque la différence entre la bouteille NPL et le standard utilisé allait de 0 à 18% (valeur moyenne : 7%) en fonction des composés (Tableau A.1).

### II.2.3. Surveillance & maintenances de l'instrument

Dans cette partie sont relevées les actions de surveillance et maintenances de l'instrument nécessaires à la pérennité des mesures, que j'ai effectué avec l'aide de l'ingénieur responsable ou d'autres collègues. Cette section a pour but de donner un retour d'expérience pour la prévention de l'instrument et de ses différentes pièces.

#### II.2.3.1. Surveillance du bon fonctionnement de l'instrument

Les mesures et paramètres de l'instrument sont vérifiés au moins deux fois par semaine, de manière à pouvoir diagnostiquer un problème sur le PTR-Quad-MS. Tout d'abord, on vérifie que les paramètres de l'instrument effectifs correspondent aux paramètres demandés, par exemple pour le débit d'eau, car un débit non atteint peut indiquer que le niveau d'eau dans la bouteille est trop faible. Ensuite, il faut vérifier qu'il y a toujours du signal, et que celui-ci est relativement stable, surtout pour les m/z diagnostiques (m/z 21, m/z 25, m/z 30, m/z 32 et m/z 37). m/z 21 correspond aux ions

primaires  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $m/z$  25 ne correspond à aucun composé atmosphérique et est ainsi utilisée pour vérifier le bruit instrumental,  $m/z$  30 correspond à  $\text{NO}^+$  et  $m/z$  32 à  $\text{O}_2^+$ . Ces impuretés ( $\text{NO}^+$  et  $\text{O}_2^+$ ) peuvent être formées dans la source si de l'air provenant de la chambre de réaction y pénètre. Pour un fonctionnement idéal,  $m/z$  21 (ions primaires) doit être au moins à 1000 cps,  $m/z$  30 ( $\text{NO}^+$ ) à 1-3%,  $m/z$  32 ( $\text{O}_2^+$ ) à 0.1-0.3% et  $m/z$  37 ( $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ ) à 2-10%. Une quantité de  $\text{NO}^+$  et  $\text{O}_2^+$  plus importante indique une potentielle fuite entre la source et la chambre de réaction, tandis que des valeurs élevées de  $m/z$  25 sont indicatrices d'un problème de mesure, en particulier une température ambiante trop forte.

De plus, pour assurer la stabilité des mesures, une bouteille cible (voir Section II.2.2.1) est échantillonnée une fois par semaine comme standard secondaire. En outre, les coefficients de calibration de l'instrument sont suivis car une baisse de ces coefficients indique une perte de sensibilité de l'instrument, pouvant être corrigée par l'augmentation de la tension du détecteur. Enfin, une baisse de signal de la  $m/z$  21 en dessous de 5000 cps peut indiquer un encrassement de la source d'ions et un nettoyage ou changement nécessaire.

### II.2.3.2. Etat des maintenances nécessaires

Le Tableau II.6 récapitule les dysfonctionnements observés, les tests effectués pour comprendre la raison de ce dysfonctionnement et la maintenance qui a pu y remédier.

En prenant en compte les périodes d'arrêt du PTR-Quad-MS, ainsi que les données invalidées, on obtient une couverture des données de 61% entre le début des mesures en janvier 2020 et fin 2021.

## II. Méthodologies expérimentales

Tableau II.6: Récapitulatif des dysfonctionnements du PTR-MS et maintenances effectuées du début des mesures à fin 2022

Date	Dysfonctionnement	Tests	Résolution
1/8/2020	Pompes n'atteignent pas la pression demandée pour l'obtention du vide (voyant rouge)	- Vérifier qu'il n'y ait pas de fuite - Nettoyer la jauge de pression - Vérifier les connexions des câbles	Dysfonctionnement d'une des pompes, sa tension a été augmentée
10/19/2020	Flux d'eau n'est pas atteint, pression de la chambre de réaction chute, niveaux des impuretés de l'air trop élevés	Vérifier la bouteille d'eau pour production d'ions $H_3O^+$	Remplir la bouteille d'eau
12/24/2020	Chute complète du signal	- Changement des paramètres (tensions) - Changement de la source - Nettoyage de la jauge de pression	Présence d'eau dans le débitmètre
3/18/2021	Chute complète du signal sur courtes périodes	Augmenter la tension du détecteur	Détecteur à changer quand tension > 3000 V
5/11/2021	Fluctuations importantes des signaux	- Nettoyage de la source - Vérification des fuites	Resserrage de la source et des connectiques de la bouteille d'eau
5/26/2021	Augmentation de m/z 37 et m/z 55, diminution de m/z 21		Enlever l'eau à l'entrée de la ligne
Juillet-août 2021	Vide primaire ne se fait pas	- Tester toutes les connexions pour vérifier qu'il n'y ait pas de fuite - Vérifier la jauge de pression	Changement de la pompe primaire
1/12/2022	Augmentation de tous les signaux		Changement de source
4/13/2022	m/z 21, m/z 30, m/z 32 et m/z 37 trop élevés	Problème électrique	Soudure réalisée
6/20/2022	Voyants des pompes rouges		Nettoyage de la jauge de pression

### II.2.3.3. Recommandations pour l'utilisation sur le long terme d'un PTR-Quad-MS

L'expérience faite pendant cette thèse me permet de proposer ici des recommandations spécifiques pour l'installation et le suivi des mesures par PTR-MS.

Lors de l'installation d'un PTR-MS dans un observatoire, ou pour une campagne, il est conseillé de le placer dans une salle climatisée pour que la température ne dépasse pas 25°C. En effet, lorsqu'il fait trop chaud, pour certains instruments, les signaux ou paramètres peuvent chuter à zéro, ce qui fausse les mesures et peut endommager le PTR-MS. De plus, il est recommandé de mettre l'instrument sur onduleur, pour éviter qu'il soit arrêté d'un coup lors d'une coupure de courant, et de ne pas trop surcharger la prise de courant pour éviter ces coupures.

Au niveau du montage initial, le centre d'expertise CiGas recommande d'utiliser une ligne de prélèvement en *silcosteel* pour éviter les contaminations, ou en PFA sous réserve que la ligne soit passivée pendant un ou deux jours. Il est également conseillé de mettre un filtre à particules en entrée du PTR-MS pour éviter que la source ne se salisse trop vite et soit moins performante. Le filtre est à changer toutes les deux semaines pour ne pas boucher la ligne.

Pour le suivi des mesures, il est nécessaire de surveiller régulièrement les signaux mesurés et les paramètres, pour détecter au plus vite un problème. Le suivi du signal de la  $m/z$  21, correspondant aux ions primaires  $H_3O^+$ , permet de détecter une baisse de sensibilité de l'instrument. En outre, le suivi des coefficients de sensibilité, obtenus à la suite d'une calibration, permet également de diagnostiquer une baisse de sensibilité, notamment si les coefficients changent de plus de 5-10% entre deux étalonnages, à paramètres identiques. Dans le cas d'une baisse de sensibilité importante ou qui dure dans le temps, un nettoyage ou remplacement de la source sera nécessaire. Si le changement de source n'aide pas, ou si la baisse de sensibilité apparaît juste après un changement de source, il est également possible d'augmenter de 50 V la tension du détecteur SEM. Si la tension du détecteur dépasse les 3000 V, il faudra changer cette pièce. Un changement de source se fait généralement tous les 3-4 mois, tandis qu'un détecteur a une durée de vie d'environ 2 ans.

Pour attester du bon fonctionnement de l'instrument, il est également conseillé de suivre la forme de la courbe de transmission après une calibration. Pour cela, il faut la comparer à la courbe de transmission fournie par le constructeur pour l'instrument en question ou, à défaut, une courbe de transmission de référence (Taipale et al., 2008). Il faut notamment surveiller une baisse de transmission pour les  $m/z > 79$ . Si une baisse de transmission importante est observée, une maintenance chez le constructeur est conseillée.

## II.3. Traitement des données du PTR-Quad-MS

### II.3.1. Du signal brut au rapport de mélange

Les étapes nécessaires à l'obtention de données interprétables à partir du signal brut en sortie d'instrument PTR-MS sont résumées dans la Figure II.13 et détaillées ci-après.

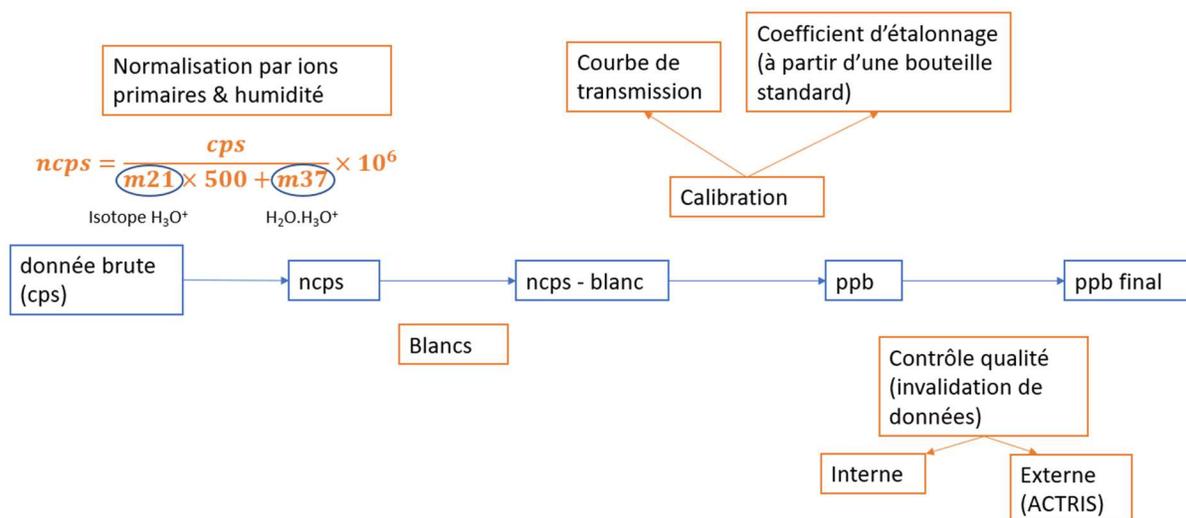


Figure II.13: Etapes schématisées du traitement des données du PTR-Quad-MS au SIRTA

#### II.3.1.1. Normalisation du signal

Le signal brut en sortie d'instrument (en cps) dépend de l'abondance en ions primaires [ $H_3O^+$ ]. Celle-ci peut fluctuer au cours du temps, ainsi que sa mesure par le détecteur, ce signal en cps doit donc être normalisé par le signal brut des ions primaires, selon la formule suivante :

$$ncps_{COV} = \frac{cps_{COV}}{cps_{m/z21} \times 500 + Xr \times cps_{m/z37}} \times 10^6 \quad (II.19)$$

Avec  $ncps_{COV}$  et  $cps_{COV}$  les signaux normalisé et brut du COV mesuré respectivement,  $cps_{m/z21}$  le signal brut de l'ion primaire pour l'atome d'oxygène  $^{18}O$  et  $cps_{m/z37}$  le signal brut de l'amas d'ions  $H_2O.H_3O^+$ . Ici un  $Xr$  de 1 a été considéré pour prendre en compte la possible réaction des COV avec les clusters d'eau  $H_2O.H_3O^+$ .

Le signal des ions primaires est celui à la masse 21 ( $H_3^{18}O^+$ ) au lieu de la masse 19 ( $H_3^{16}O^+$ ) car ce dernier saturerait le détecteur. Un facteur de 500 permet de corriger ce signal, correspondant à l'abondance isotopique de  $^{16}O$  par rapport à  $^{18}O$ .

De plus, un facteur  $10^6$  est appliqué par convention, permettant de traiter des nombres d'ordre de grandeur raisonnable.

Comme cela avait été fait lors de la campagne d'hiver 2017-2018, les signaux des masses 21 et 37 sont lissés, de manière à s'affranchir du bruit instrumental. Ce lissage est effectué en utilisant les fonctions « `filtfilt/butter` » du paquet « `signal` » du langage de programmation R, avec les paramètres  $N=2$  et  $W=0.05$ .

### II.3.1.2. Soustraction des blancs

L'enregistrement de la position de la vanne permet de séparer les signaux normalisés  $ncps$  entre les périodes de blanc ( $ncps_{blk}$ ), produits par la GCU (voir Section II. 2.2.4), des périodes d'ambient ( $ncps_{amb}$ ). Comme mentionné précédemment, les premiers et derniers points de chaque période de blanc sont supprimés. Initialement, le traitement des blancs était basé sur ce qui avait été fait pour la campagne d'hiver 2017-2018, c'est-à-dire qu'une interpolation polynomiale était réalisée entre les points de blanc, pour obtenir une valeur de blanc calculée pour chaque valeur d'ambient mesurée (Languille, 2019). Cette interpolation était faite à l'aide de la fonction « `smooth.spline` » de R, mais cette méthode posait potentiellement problème. En effet, la fonction requiert un paramètre « `spar` », qui est à définir par l'utilisateur, en fonction de l'allure des blancs sur une période et une masse données, pour reproduire cette allure. Le choix de ce paramètre était donc subjectif et parfois le blanc modélisé ne correspondait pas exactement au blanc mesuré, ce qui pouvait induire un écart dans les données finales calculées, comme illustré par la Figure II.14.



Figure II.14: Blancs mesurés ainsi que modélisés à l'aide de la fonction "smooth.spline" et différentes valeurs du paramètre "spar" pour le méthanol (m/z 33)

Après discussion avec CiGas, il a été décidé que pour être au plus près des mesures de blanc, la médiane de chaque période serait calculée et une interpolation linéaire entre ces points médians serait réalisée. J'ai adapté le code pour inclure cette interpolation grâce à la fonction « predict.lm » du langage R, qui est présentée pour les années 2020 et 2021 sur la Figure II.15. Les baisses des valeurs du blanc de mars et décembre 2020 et avril 2021 sont liées à une baisse de la m/z 21 et indiquent une maintenance nécessaire, effectuée ensuite. Après ces maintenances, on observe une augmentation du blanc, dû à une amélioration de la sensibilité de l'instrument. Les données ont été supprimées lorsque la baisse de m/z 21 était trop drastique ou que sa valeur était inférieure à 1000 cps, mais gardées autrement, car les valeurs ambiantes (une fois le blanc retranché) étaient relativement stables et n'étaient pas aberrantes. Les fortes valeurs du blanc du méthanol (liées en partie à  $O_2H^+$  à cette m/z) expliquent la limite de détection assez élevée de ce composé.

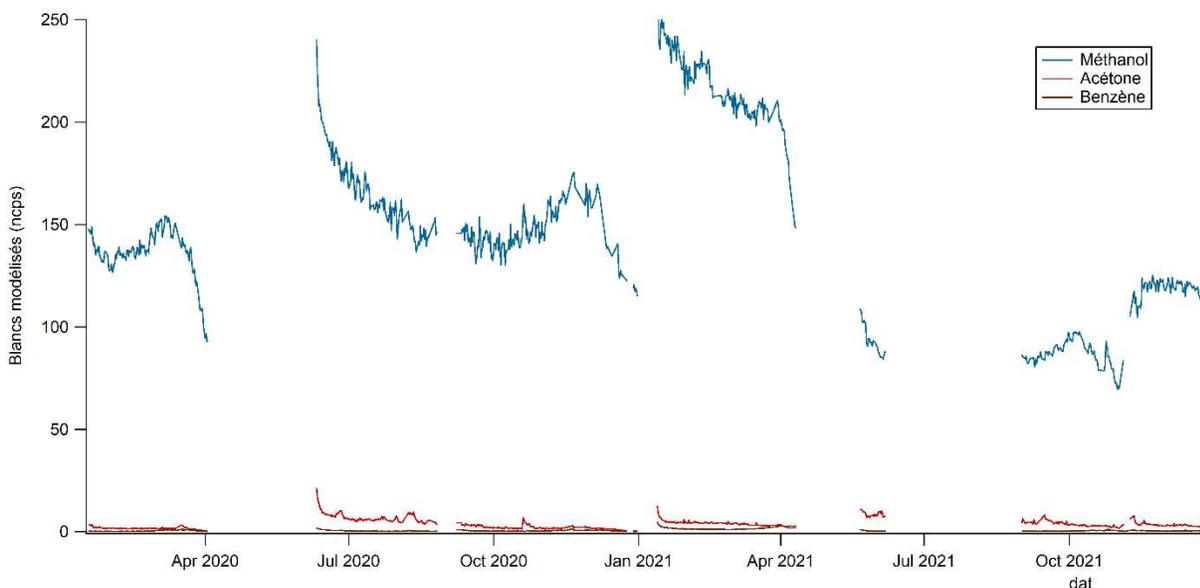


Figure II.15: Interpolation linéaire des blancs calculée pour le méthanol, l'acétone et le benzène sur la période 2020-2021

### II.3.1.3. Calibration par étalonnage

Comme présenté sur la Figure II.13, deux méthodes permettent de calculer les concentrations à partir des données en ncps. La procédure d'étalonnage avec un standard telle que décrite Sections 2.2.1 et 2.2.4, pour les composés présents dans ce standard. La seconde méthode est présentée dans la Section suivante (3.1.4).

L'échantillonnage des points de calibration à différentes concentrations connues permet d'obtenir les droites d'étalonnage, de type  $y=ax$ , dont le coefficient  $a$  correspond à la sensibilité de l'instrument, en ncps/ppb. Un exemple de droites d'étalonnage obtenues est donné Figure II.16.

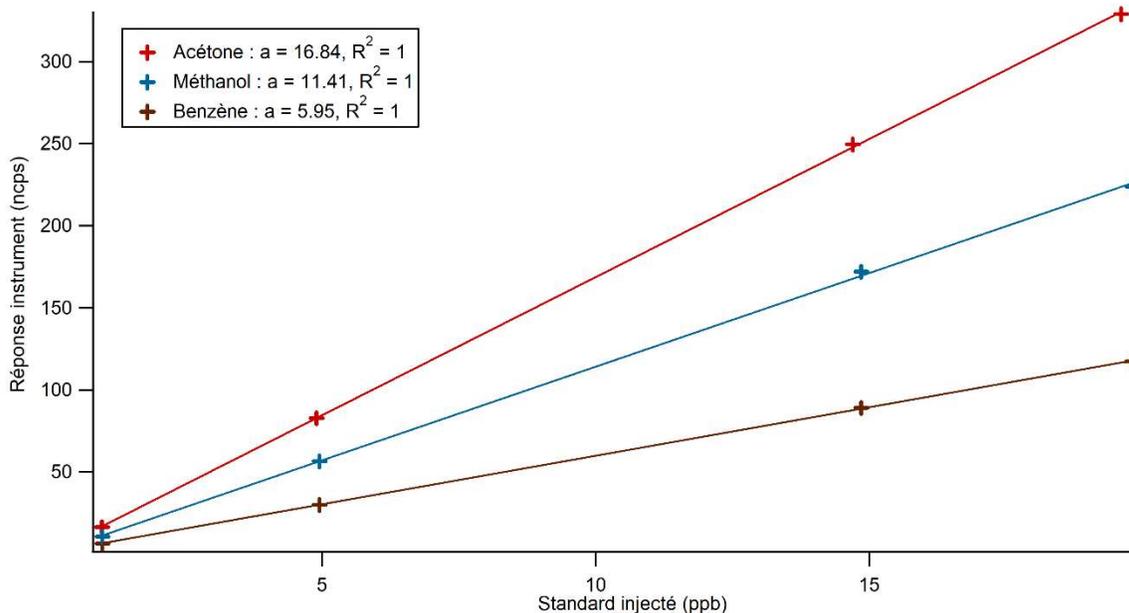


Figure II.16: Exemple de droites de calibration obtenues lors de la calibration du 10/09/2020

Les coefficients de calibration obtenus sont ensuite interpolés par période de traitement, correspondant à une période où les paramètres de l'instrument sont inchangés, comme illustré par la Figure II.17. Un tableau contenant tous les coefficients de calibration obtenus, avec la référence du standard et la valeur de la tension du détecteur, est donné en annexe (Tableau A.2). Une variabilité dans les coefficients correspond soit à une baisse de sensibilité soit à une modification des paramètres, notamment de la tension du détecteur. Comme pour la Figure II.15, après les périodes de maintenance, une amélioration de la sensibilité de l'instrument est observée. On peut noter qu'un changement de standard ne semble pas affecter de manière significative la sensibilité. En effet, même si une différence est visible lors du changement entre R0904 et L5387 le 9 octobre 2020, cela est dû au fait que le standard R0904 commençait à se vider et a produit un coefficient plus faible que précédemment. Ainsi, les nouveaux coefficients obtenus par le standard L5387 sont similaires à ceux du R0904 obtenus avant le 9 octobre. Le coefficient obtenu pour le standard R0904 n'a ainsi pas été utilisé pour le calcul des concentrations ambiantes et est inclus ici uniquement par souci de comparaison.

## II. Méthodologies expérimentales

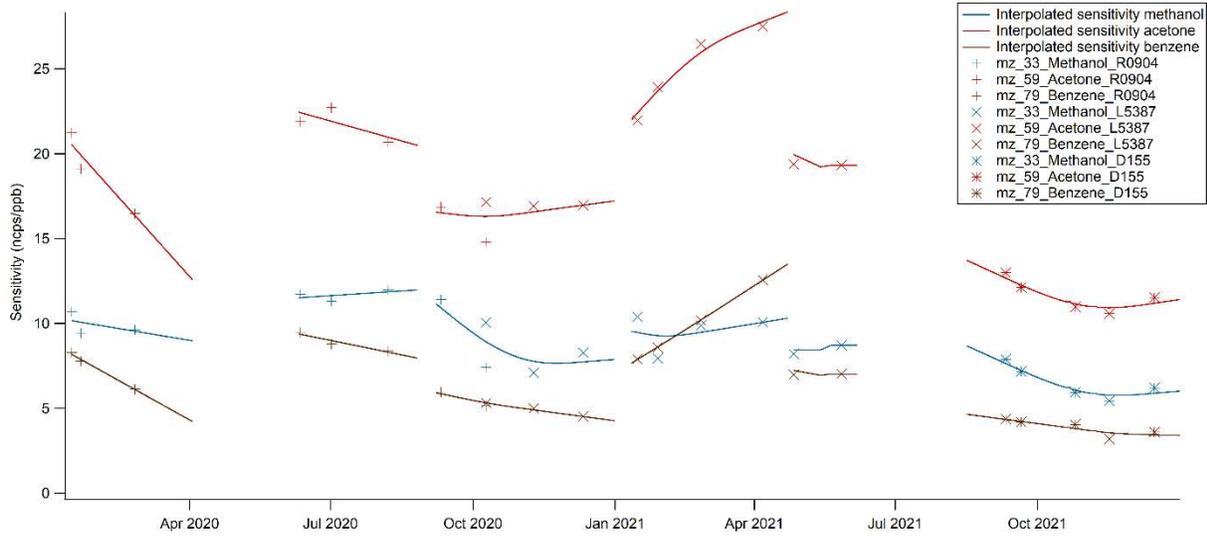


Figure II.17: Coefficients de calibration (sensibilités) mesurés et modélisés au cours des deux premières années de mesures long-terme et en fonction des standards (R0904, L5387 et D155)

### II.3.1.4. Calibration par courbe de transmission

Pour les composés non présents dans la bouteille standard, la concentration est calculée en utilisant l'approche cinétique. Celle-ci se base sur la courbe de transmission dans le PTR-MS, dont la formule est (Taipale et al., 2008) :

$$T(RH^+)_{rel} = 10^9 \frac{p_{drift}}{I_{norm} p_{norm}} \frac{\mu_0 N_0 E}{kL N^2} S_{norm} \quad (II.20)$$

Avec  $p_{drift}$  la pression dans la chambre de réaction (en mbar),  $I_{norm}$  l'intensité normalisée ( $10^6$  cps),  $p_{norm}$  la pression de normalisation fixée à 2 mbar,  $\mu_0$  étant la mobilité des ions primaires égale à  $2.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $N_0$  la densité atmosphérique des molécules d'air aux conditions standard ( $2.69 \cdot 10^{19} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $k$  étant la constante de réaction d'un composé donné (en  $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$ ),  $L$  la longueur de la chambre de réaction (en cm),  $E$  le champ électrique dans la chambre de réaction ( $\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $N$  la densité de molécules dans la chambre de réaction ( $\text{V} \cdot \text{cm}^2$ ) et  $S_{norm}$  est la sensibilité normalisée (en ncps/ppb).

La transmission dépend donc des paramètres de l'instrument qui sont fixes pour une période donnée, de la sensibilité du PTR-MS composé-dépendante, et de la constante de réaction de transfert protonique  $k$  qui est également composé-dépendante. Les valeurs de  $k$  utilisées dans le cadre de cette thèse sont résumées dans le Tableau II.7 et proviennent de différentes références. Si la valeur n'est pas connue, une constante de  $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molécule}^{-1}$  est utilisée (ACTRIS guidelines, en préparation).

## II. Méthodologies expérimentales

Tableau II.7: Constantes de réaction de protonation utilisées dans cette thèse

m/z	Reaction rate constant ( $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}$ )	Reference
31	3.00	Lindinger et al. (1998)
33	2.20	Holzinger et al. (2019)
42	4.74	Zhao and Zhang (2004)
45	3.03	Holzinger et al. (2019)
46	2.10	Lindinger et al. (1998)
47	2.26	Zhao and Zhang (2004)
57	4.20	Spanel et al, 1997
58	3	
59	3.25	Holzinger et al. (2019)
60	2.40	Spanel et al, 1998
61	3.00	Lindinger et al. (1998)
63	3	
69	1.85	Holzinger et al. (2019)
71	2.72	Holzinger et al. (2019)
73	3.25	Holzinger et al. (2019)
75	2.80	Spanel et al, 1998
79	1.97	Holzinger et al. (2019)
81	2.04	Holzinger et al. (2019)
83	3	
85	4.60	Španěl et al. (2002)
87	1.85	Holzinger et al. (2019)
93	2.12	Taipale et al, 2008
97	3.90	Wang et al. (2004)
99	4.20	Spanel et al, 1997
107	2.31	Holzinger et al. (2019)
111	2.70	Wang et al. (2004)
121	2.40	Holzinger et al. (2019)
137	2.04	Holzinger et al. (2019)
139	3	
147	3	
151	2.40	Sovová et al. (2011)

Les sensibilités obtenues par la méthode étalonnage des masses présentes dans le standard permettent de tracer une courbe de transmission, en interpolant les transmissions grâce à la fonction « smooth.spline » du langage de programmation R. Les transmissions ainsi obtenues pour les masses non étalonnées permettent de remonter à leur sensibilité (d'après la formule de Taipale et al. (2008)) en ncps/ppb, qui servira au

calcul du rapport de mélange à partir des ncps. Un exemple de courbe de transmission utilisée pour le traitement des données long terme est donné Figure II.18.

De la même manière que les coefficients de calibration, les coefficients de sensibilité obtenus par la méthode de transmission sont interpolés par période de traitement.

Pour les monoterpènes, le rapport de mélange de la  $m/z$  137 calibrée est utilisé, excepté pour les périodes où le standard ne contenait pas de terpènes, dans le cas la somme de  $m/z$  137 et  $m/z$  81 (les fragments de terpènes), obtenus par la méthode cinétique, est utilisée.

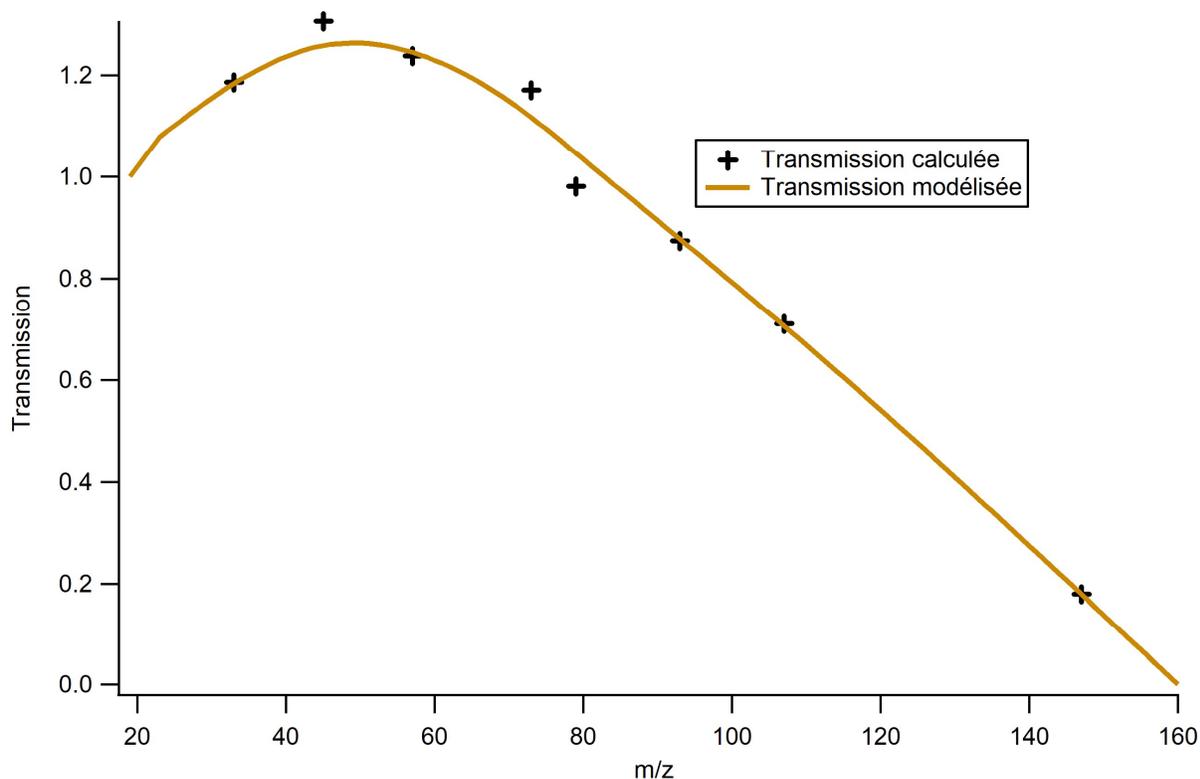


Figure II.18: Exemple d'une courbe de transmission tracée par interpolation des transmissions calculées à partir de la calibration du 07/08/2020

### II.3.2. Contrôle qualité interne

#### II.3.2.1. Suivi des mesures et du traitement des données

Les données mesurées par l'instrument sont stockées sur un serveur interne, qui effectue également les calculs des différentes étapes du traitement de données de manière automatique. Un site web associé à ce serveur permet de visualiser des données, ce qui en facilite la vérification et le suivi. L'ensemble de ces outils ont été mis en place au début de ma thèse par l'ingénieur responsable des mesures par PTR-MS. J'ai participé à la réflexion sur les différentes étapes du traitement à effectuer.

Un contrôle qualité des données est effectué environ une fois par semaine, ce qui permet de vérifier que toutes les étapes sont bien appliquées et de corriger les potentiels problèmes. Il peut y avoir des erreurs directement dans l'exécution du code ou dans les données, ce que l'on peut retrouver dans le registre des erreurs (*log file*). Une inspection visuelle des données ncps blanc et ambiant permet de mettre en évidence de potentiels problèmes dans le dispositif expérimental (dysfonctionnement de la GCU, point pendant un changement de vanne non supprimé, ...), qui seront corrigés ou dont les points seront supprimés. Enfin, une inspection visuelle des données finales permet de mettre en évidence des possibles valeurs aberrantes à supprimer également.

#### II.3.2.2. Assurance qualité sur le long terme

Pour l'assurance de la qualité des données et du bon fonctionnement de l'instrument, l'évolution des coefficients de calibration (Figure II.17) et de la concentration de la bouteille cible mesurée est suivie. Une diminution des coefficients de calibration indique une baisse de sensibilité de l'instrument, pouvant être corrigée par l'augmentation de la tension du détecteur (SEM). Une différence importante dans les concentrations mesurées par le PTR-Quad-MS pour la bouteille cible indique une baisse de stabilité et une possible maintenance nécessaire.

#### II.3.2.3. Répétabilité des mesures

La bouteille provenant du laboratoire NPL (*National Physical Laboratory*, Angleterre) a été utilisée entre autres pour évaluer la répétabilité des mesures. Je l'ai échantillonné avec le PTR-MS à environ 10 ppb trois fois sur trois jours consécutifs, entre lesquels les conditions (i.e. température du laboratoire) ont pu varier légèrement. La différence entre les ppb mesurés les trois fois par l'instrument était de 1% pour le DMS et la MEK à 12% pour le triméthylbenzène (valeur moyenne : 5%); la valeur pour chaque COV de la bouteille est indiquée dans le Tableau A.3.

### II.3.2.4. Influence de l'humidité sur la calibration et les blancs

Dans le but d'évaluer et de quantifier l'effet de l'humidité sur la calibration et les blancs, j'ai effectué trois calibrations le même jour, en contrôlant l'humidité relative par la GCU. Une première calibration est réalisée à une humidité fixe de 30%, une seconde à une humidité relative de 60%, et une troisième à une humidité de 90%. Chaque point de calibration dure entre 30 et 45 minutes et chaque calibration inclut un blanc d'au moins 15 minutes, en plus ou comprenant un flush de la ligne.

Le Tableau II.8 présente les résultats de ces tests pour la valeur du blanc mesuré pour les trois humidités, et le Tableau II.9 présente les résultats pour le coefficient de calibration.

Tableau II.8: Valeurs de blanc (ncps) obtenues lors de calibrations à différentes humidités relatives

Humidité relative	m/z 33	m/z 42	m/z 45	m/z 59	m/z 69	m/z 71
30 %	72.7	3.6	25.0	4.9	7.7	24.6
60 %	68.2	5.1	57.4	8.4	8.9	39.1
90 %	65.1	4.5	63.9	7.5	7.6	36.8
CV (%)	6	17	43	26	9	23
Humidité relative	m/z 73	m/z 79	m/z 93	m/z 107	m/z 121	m/z 137
30 %	5.5	1.0	6.4	4.6	5.2	0.8
60 %	6.3	1.6	7.0	6.1	12.3	1.8
90 %	6.5	1.5	7.2	6.9	14.7	1.7
CV (%)	9	24	6	20	46	37

Tableau II.9: Valeurs de sensibilité (ncps/ppb) obtenues lors de calibrations à différentes humidités relatives

Humidité relative	m/z 33	m/z 42	m/z 45	m/z 59	m/z 69	m/z 71
30 %	8.1	17.0	20.5	22.4	8.6	23.3
60 %	8.1	19.0	18.2	22.1	7.9	21.0
90 %	8.7	19.6	18.8	22.7	8.0	21.9
CV (%)	5	7	6	1	5	5
Humidité relative	m/z 73	m/z 79	m/z 93	m/z 107	m/z 121	m/z 137
30 %	21.9	13.6	14.4	13.6	11.1	4.1
60 %	22.2	13.3	14.4	13.4	10.7	4.1
90 %	22.4	13.2	14.2	13.3	10.8	4.2
CV (%)	1	1	1	1	42	2

CV = coefficient de variation

On note une dépendance du blanc à l'humidité ambiante pour l'acétaldéhyde, les C9-aromatiques et les monoterpènes. Les mesures de blanc lors de la routine étant faites à partir de l'air ambiant, l'humidité relative est bien prise en compte, et c'est pourquoi il est important d'effectuer des mesures de blancs régulièrement.

De plus, sur la période 2020-2021, 72% des données d'humidité relative sont supérieures à 60%, or les variations des signaux (Tableau II.8 et Tableau II.9), en particulier pour les mesures de blanc, sont bien plus faibles pour une différence d'humidité relative de 60% à 90% que de 30% à 60%.

Pour ce qui est des coefficients de calibration, leur variabilité en fonction de l'humidité est illustrée Figure II.19. Les variations dues à l'humidité relative sont de l'ordre de 5-7% maximum ; pour prendre cela en compte, on ajoute une incertitude de 5% dans le calcul des incertitudes totales.

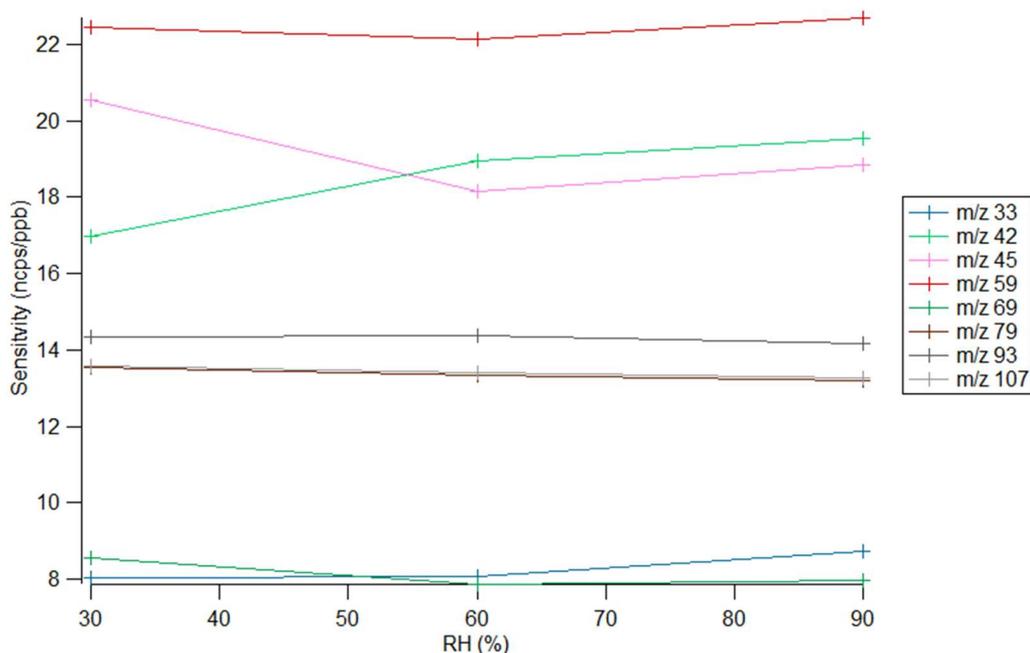


Figure II.19: Variations de la sensibilité en fonction de l'humidité

A noter également qu'un autre instrument PTR-Quad-MS du LSCE a participé à une intercomparaison internationale en 2017. Une injection de gaz standard en conditions sèche et humide a montré une réponse similaire pour cet instrument, fonctionnant à E/N = 132 Td (Holzinger et al., 2019).

### II.3.3. Calcul des limites de détection et incertitudes

Pour évaluer la performance de l'instrument ainsi que la justesse et l'exactitude des rapports de mélange obtenus, les limites de détection ainsi que les incertitudes pour chaque  $m/z$  sont calculées, en se basant sur les nouvelles recommandations d'ACTRIS.

#### II.3.3.1. Limite de détection

Classiquement, la formule utilisée pour le calcul de la limite de détection se basait sur l'écart-type des mesures de blanc (ACTRIS guidelines, 2014 ; Languille, 2019) :

$$LOD = \frac{1}{3} \times EcartType_{Blanc} \quad (II.21)$$

Les nouvelles recommandations d'ACTRIS pour le calcul de la limite de détection des PTR-MS présentent la formule suivante :

$$LOD = 3 \times \frac{\sqrt{C_{blk}}}{S_m(RH^+)} \quad (II.22)$$

Avec  $C_{blk}$  le signal du blanc interpolé à chaque point de mesure, en *counts* (signal en cps multiplié par le temps d'échantillonnage de chaque  $m/z$  (*dwel time*) en secondes) et  $S_m$  la sensibilité non normalisée, calculée selon la formule II.23 pour l'approche par étalonnage et selon la formule II.24 pour l'approche cinétique :

$$S_m(RH^+) = \frac{S_N(RH^+) \times (C_{H_3O^+} + Xr \times C_{H_3O^+ \cdot H_2O})}{10^6} \quad (II.23)$$

$$S_m(RH^+) = \frac{T_{RH^+}}{T_{H_3O^+}} \times \frac{L \times k}{\mu_0 \times N_0} \times \frac{N^2}{E} \times 10^{-3} \quad (II.24)$$

Avec

- $S_N$  la sensibilité normalisée (obtenue lors de l'étalonnage) en ncps/ppb
- $C_{H_3O^+}$  et  $C_{H_3O^+ \cdot H_2O}$  les signaux en *counts* des ions  $H_3O^+$  et  $H_3O^+ \cdot H_2O$  respectivement
- $Xr$  le facteur permettant de prendre en compte l'humidité (ici  $Xr=1$ )
- $T_{RH^+}$  et  $T_{H_3O^+}$  sont les transmissions de la molécule protonée et de  $H_3O^+$  (fixée à 1 ici) respectivement,
- $L$  est la longueur de la chambre de réaction en cm,
- $k$  la constante de protonation en  $cm^3 \cdot s^{-1} \cdot molécule^{-1}$ ,
- $\mu_0$  la mobilité des ions primaires en  $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$
- $N_0$  la densité des molécules d'air aux conditions standards en  $molécule \cdot cm^{-3}$ ,
- $E$  le champ électrique dans la chambre de réaction en  $V \cdot cm^{-1}$ ,
- et  $N$  la densité de molécules dans la chambre de réaction  $V \cdot cm^2$

### II.3.3.2. Incertitudes

Le calcul des incertitudes se base sur la somme quadratique de la précision et l'exactitude :

$$Incertainitude = \sqrt{Précision^2 + Exactitude^2} \quad (II.25)$$

Classiquement, la précision était calculée selon la formule suivante (ACTRIS, 2014 ; Languille, 2019) :

$$Précision = \frac{1}{3} \times LOD + C_{i,t} \times CV_{cible} \quad (II.26)$$

Avec  $LOD$  la limite de détection,  $C_{i,t}$  la concentration du composé  $i$  au temps  $t$ ,  $CV_{cible}$  le coefficient de variation de la bouteille cible correspondant au rapport de la déviation standard sur la moyenne des mesures de cette cible.

Les nouvelles recommandations d'ACTRIS présentent la formule suivante pour le calcul de la précision :

$$RSD_{precision} = \frac{\sqrt{C_{RH^+}^{ambiant} + C_{RH^+}^{blank}}}{C_{RH^+}^{ambiant} - C_{RH^+}^{blank}} \quad (II.27)$$

Avec  $C_{RH^+}^{ambiant}$  et  $C_{RH^+}^{blank}$  les mesures, en *counts*, de l'ambiant et du blanc respectivement.

L'exactitude pour les composés calibrés par étalonnage correspond à la propagation quadratique de l'erreur sur le standard et l'erreur sur le système de dilution. L'erreur sur le standard est donnée pour chaque composé présent dans la bouteille par le certificat de celle-ci, et l'erreur sur le système de dilution (GCU) a été estimée à 10% (la valeur affichée sur le logiciel de contrôle fluctuant par rapport à la valeur exacte du débit). Pour les rapports de mélange obtenus par la méthode cinétique, l'exactitude est évaluée à 30% pour les composés dont la constante de réaction  $k$  est connue et 65% pour ceux dont la valeur de  $k$  n'est pas connue (ACTRIS guidelines, en préparation).

### II.3.3.3. Valeurs obtenues

Les valeurs moyennes de limite de détection et incertitudes obtenues sur les deux premières années de mesure sont résumées dans le Tableau II.10. A noter que ce sont les données ambiantes moyennées à l'heure qui sont considérées pour les résultats. Pour

## II. Méthodologies expérimentales

cela, les limites de détection et précisions sont calculées en utilisant les signaux moyennés sur une heure, en cps, et les valeurs en *counts* sont obtenues en multipliant par le *dwell time* et le nombre de points de mesure dans une heure.

Tableau II.10: Limites de détection (LOD) et erreurs pour toutes les m/z mesurées moyennées sur toute la période ; les m/z calibrées par étalon sont indiquées en gras

	<b>m/z 31</b>	<b>m/z 33</b>	<b>m/z 42</b>	<b>m/z 45</b>	m/z 46	m/z 47	<b>m/z 57</b>	m/z 58
LOD moyenne (ppt)	58	221	9	47	54	67	23	6
Erreur moyenne (%)	37	16	16	18	33	33	20	69
	<b>m/z 59</b>	m/z 60	m/z 61	m/z 63	<b>m/z 69</b>	<b>m/z 71</b>	<b>m/z 73</b>	m/z 75
LOD moyenne (ppt)	17	11	34	20	37	10	14	16
Erreur moyenne (%)	14	34	31	41	21	25	19	33
	<b>m/z 79</b>	m/z 81	m/z 83	m/z 85	m/z 87	<b>m/z 93</b>	m/z 97	m/z 99
LOD moyenne (ppt)	21	8	10	9	40	24	11	14
Erreur moyenne (%)	19	33	67	36	36	20	35	36
	<b>m/z 107</b>	m/z 111	m/z 121	<b>m/z 137</b>	m/z 139	m/z 147	m/z 151	
LOD moyenne (ppt)	36	30	31	37	24	26	46	
Erreur moyenne (%)	23	42	31	34	73	43	48	

Les limites de détection obtenues sont inférieures à 100 ppt, excepté pour le méthanol, dont la LOD est de 221 ppt en raison de son blanc élevé. L'incertitude relative des composés varie significativement avec le niveau ambiant, par exemple pour le méthanol et l'acétonitrile, elle peut augmenter jusqu'à environ 50% lorsque les valeurs ambiantes sont inférieures à la limite de détection, tandis qu'elles sont inférieures à 10% lorsque les valeurs ambiantes sont bien au-dessus de la LOD. De la même manière, l'incertitude relative du benzène sera plus élevée en été lorsque les niveaux de benzène sont plus faibles et plus faibles en hiver pendant les pics de pollution. En revanche, l'acétone présente toujours des niveaux bien supérieurs à sa limite de détection, son incertitude se situe constamment aux alentours de 10-15%. L'incertitude totale moyenne est supérieure à 50% pour les m/z 58, 83 et 139, car les constantes de réaction ne sont pas connues pour les composés associés, mais ce sont des m/z moins étudiées ou seulement sur des périodes spécifiques. Une comparaison avec les calculs utilisant les guidelines de 2014 a été effectuée sur septembre-décembre 2020 (Tableau A.4). Les limites de détection sont toujours plus faibles lorsque calculées par les nouvelles formules de 2022, tandis que les incertitudes sont assez proches.

### II.3.4. Contrôle qualité externe

Les mesures étant mises en place dans le cadre d'ACTRIS, les données obtenues passent par une étape de contrôle qualité et de validation de la part du centre des données Ebas. Pour cela, les données en ppb sont mises en forme puis téléchargées sur la plateforme @VOC@, un site web permettant la visualisation, la comparaison et le signalement des données. Le signalement, ou « *flag* » en anglais, est attaché directement à chaque point de mesure pour chaque composé subissant le contrôle qualité externe. Ce *flag* indique si la donnée est valide, valide mais inférieure à la limite de détection, valide mais correspondant à un événement hyperlocal, ou manquante car invalide.

Des diagrammes de dispersion entre deux composés qui covarient classiquement permettent de mettre en évidence de potentiels événements « hyperlocaux » qui relèvent de contaminations sur le site de la station d'un composé en particulier. Ces événements sont à identifier et à différencier d'événements locaux participant à la spécificité de la station. Un exemple est donné Figure II.20 pour le toluène et les aromatiques en C8 où l'on voit les points très élevés pour les C8-aromatiques, qui sont flaggés comme événement hyperlocal pour ces composés.

Les données sur le site @VOC@ sont vérifiées par ACTRIS, et comparées avec celles d'autres sites, ce qui participe à la compréhension des mesures long terme au SIRTÀ. Une fois que les données et *flags* sont validés par les personnes responsables, elles sont soumises à Ebas pour être disponibles et téléchargeables sur la base de données<sup>8</sup>.

J'étais au cœur de toutes ces étapes, de la mesure à la validation des données, qui sont assez chronophages.

---

<sup>8</sup>ebas.nilu.no

## II. Méthodologies expérimentales

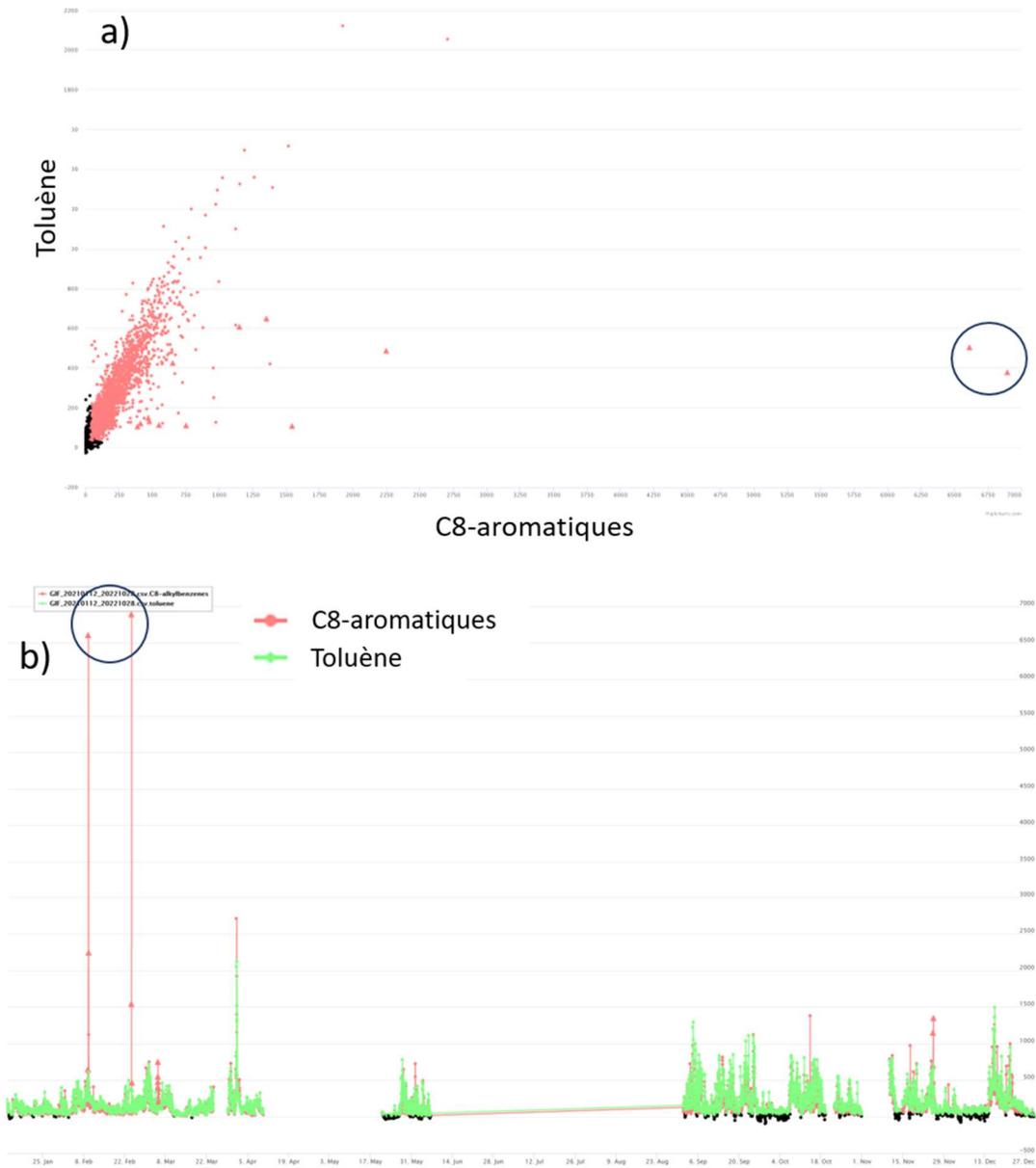


Figure II.20: a) Diagramme de dispersion entre le toluène et les aromatiques en C8 sur l'année 2021 (@voc@). b) Série temporelle des aromatiques en C8 et du toluène. Des points aberrants sont entourés.

## II.4. Mesures de COVs complémentaires

Durant la première année de thèse (2020), il a été décidé de faire des campagnes intensives de mesure pour compléter les mesures long terme, en mettant en place un PTR-ToF-MS et deux chromatographies en phase gazeuse (GC). Dans cette partie, les campagnes seront présentées de manière générale, puis les instruments, leur fonctionnement et conditions d'opération seront explicitées, avant de discuter de la valeur ajoutée de ces mesures additionnelles par rapport au PTR-Quad-MS seul.

### II.4.1. Campagnes intensives en 2020

#### II.4.1.1. Présentation des campagnes

Comme discuté précédemment, le PTR-Quad-MS ayant une résolution à la masse unitaire, il ne permet donc pas la séparation des composés ayant la même masse nominale. Le PTR-ToF-MS (ToF pour *time of flight*, ou temps de vol) a une résolution permettant de séparer les composés selon leur masse exacte et a également une meilleure sensibilité que le PTR-Quad-MS, notamment pour les  $m/z$  supérieures à 150. Cet instrument n'est actuellement pas utilisé pour les mesures long-terme car le temps de traitement des données associé est trop important. Mais les PTR-MS ne peuvent pas séparer les composés isomères, et ne peuvent également mesurer que les composés qui ont une affinité protonique supérieure à celle de l'eau, ce qui n'est pas le cas notamment des alcanes et alcènes légers. Pour cela, deux instruments à chromatographie gazeuse avec un détecteur par ionisation de flamme (GC-FID pour *Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*) ont été également déployés durant ces campagnes. Une GC C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> permet la mesure des alcanes et alcènes légers et une GC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> permet notamment la spéciation de certains monoterpènes ( $\alpha$ - et  $\beta$ -pinène, limonène), des aromatiques en C<sub>8</sub> (m-, o-, p-xylène, éthylbenzène) et des aromatiques en C<sub>9</sub> (1,2,3-, 1,2,4- et 2,3,4-triméthylbenzène).

Il était prévu que les campagnes couvrent chaque saison, de manière à mieux appréhender les variabilités et sources des COVs au cours de l'année. Une première campagne a donc eu lieu en hiver, sur la période du 18 février au 16 mars 2020 ; le premier confinement lié au COVID-19 étant déclaré pour le 17 mars. Le PTR-Quad-MS ayant cessé de fonctionner pendant le confinement (le 2 avril), le 10 avril 2020 le PTR-ToF-MS ainsi que les 2 GCs ont été déployés par l'ingénieure responsable des mesures GC, qui avait accès au site pendant le confinement, dans le but de combler les mesures long terme. Cette seconde campagne a finalement couvert les saisons printemps et été, puisque les mesures ont été maintenues jusqu'au 20 juillet 2020. Enfin, la dernière campagne a eu lieu

en automne, du 6 novembre au 15 décembre, ce qui couvre également le second confinement.

### II.4.1.2. PTR-TOF

#### II.4.1.2.a. Présentation de l'instrument

Un spectromètre de masse temps de vol à ionisation par transfert de proton (PTR-ToF-MS pour *Proton Transfer Reaction Time of Flight Mass Spectrometer*) 1000 de chez Ionicon a été utilisé pour ces mesures.

Le principe général de fonctionnement du PTR-ToF-MS est semblable au PTR-Quad-MS, leur différence résulte dans le détecteur utilisé. Une illustration schématique du fonctionnement du PTR-ToF-MS est donnée Figure II.21.

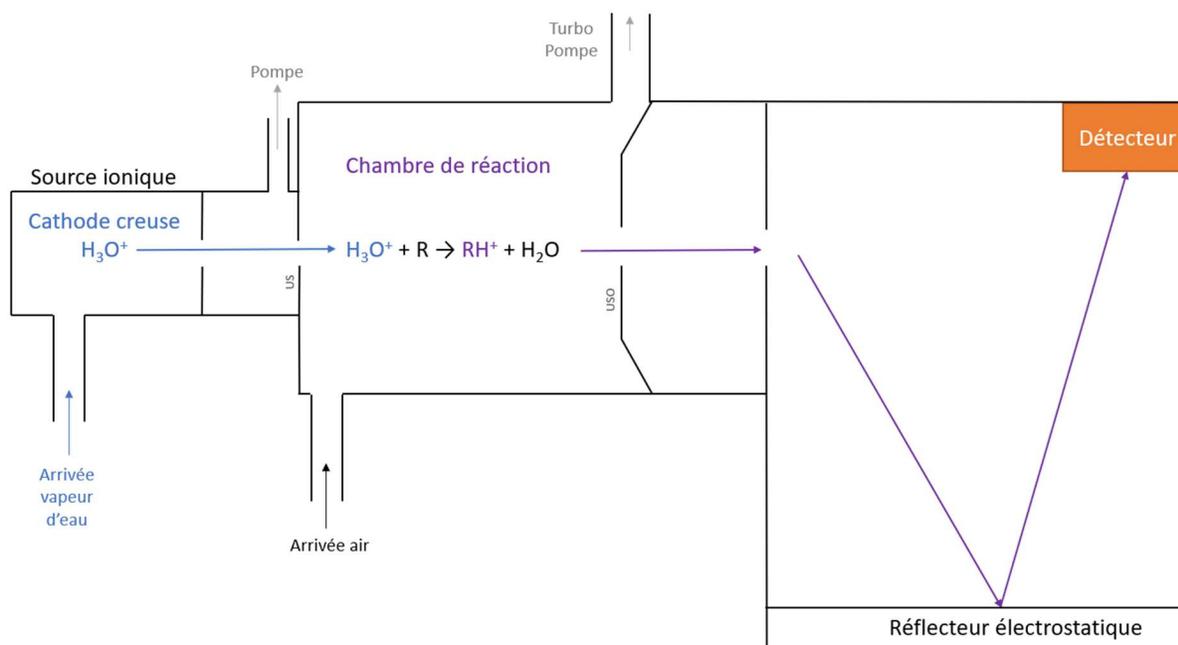


Figure II.21: Principe de fonctionnement du PTR-ToF-MS (adapté de Ionicon Analytik)

Les ions produits dans la chambre de réaction sont accélérés à l'entrée du ToF par une impulsion électrique et voyagent à une vitesse inversement proportionnelle à leur masse, ce qui permet de les séparer. Leur temps de vol et le nombre d'ions sont enregistrés par le détecteur. Le résultat est également exprimé en cps, et les coups sont comptés par fenêtre temporelle.

**II.4.1.2.b. Conditions d'opération**

Avec l'ingénieur responsable des mesures PTR-MS, nous avons installé le PTR-ToF-MS dans un bâtiment situé à environ 200m du PTR-Quad-MS. Une ligne d'échantillonnage de 16 mètres en PFA, de diamètre externe de 1/2 pouce et interne de 9.53 mm, a permis de prélever à une hauteur similaire au prélèvement du PTR-Quad-MS. Une pompe a fourni un débit de 22.4 L permettant un temps de résidence dans la ligne d'environ 3 secondes. Un filtre en entrée de ligne a été mis pour protéger l'instrument des particules.

La résolution temporelle est plus fine qu'avec le PTR-Quad-MS, il est possible d'avoir une résolution à la seconde, mais cela résulte en des données trop conséquentes et bruitées, comme il a été observé durant les premières campagnes. Il a donc été préféré par la suite de fixer la résolution temporelle à 1 minute.

Les paramètres utilisés pour l'instrument PTR-ToF-MS durant les différentes campagnes sont résumés dans le Tableau II.11.

Tableau II.11: Paramètres du PTR-ToF-MS et valeurs en 2020-2021

Nom	Symbole	Valeur (unité)
Pression dans chambre de réaction	$P_{\text{drift}}$	2.3 mbar
Température dans la chambre	$T_{\text{drift}}$	80 °C
Température de prélèvement	$T_{\text{inlet}}$	75 °C
Tension dans la chambre	$U_{\text{drift}}$	411,1 V
Débit d'eau	$F_{\text{H}_2\text{O}}$	5 mL·min <sup>-1</sup>
Tension	USO	108,5 V
Tension	US	132,1 V
Tension	$U_{\text{ql}}$	34,6 V
Intensité de la source	$I_{\text{hc}}$	3 mA
Pression au niveau des lentilles	$P_{\text{lens}}$	2-4·10 <sup>-5</sup>
Pression dans le ToF	$P_{\text{TOF}}$	6-8·10 <sup>-7</sup>
Longueur de la chambre	L	7,3 cm
Energie de collision	E/N	117,9 Td

J'ai effectué des blancs manuellement, avec un catalyseur (générateur d'air zéro, Parker), tous les deux jours pendant les campagnes, sauf pendant les confinements (16/03/2020 à 11/05/2020, et 30/10/2020 à 15/12/2020) où ils ont été effectués une à deux fois par semaine. Des calibrations ont été effectuées environ une fois par mois, en utilisant le système de dilution interne à l'instrument, constitué de deux débitmètres permettant de choisir plusieurs niveaux de dilution du standard. Deux standards ont été utilisés pour les calibrations pendant ces campagnes : la bouteille D155286 (cf Figure A.3) et le standard R2845 (Figure A.5).

## II. Méthodologies expérimentales

La Figure II.22 présente l'évolution des blancs sur l'année 2020, au cours des différentes campagnes et la Figure II.23 présente l'évolution des coefficients de calibration au cours de l'année 2020, après une séparation entre chaque campagne (à noter que la période du confinement n'a pas permis d'effectuer de calibration entre mi-avril et fin mai 2020). Les écarts à la valeur moyenne des coefficients obtenus sont compris entre 11% (pour l'acétone) et 39 % (pour le méthanol). Il a été montré au cours des mesures que le méthanol est mal quantifié par cet instrument.

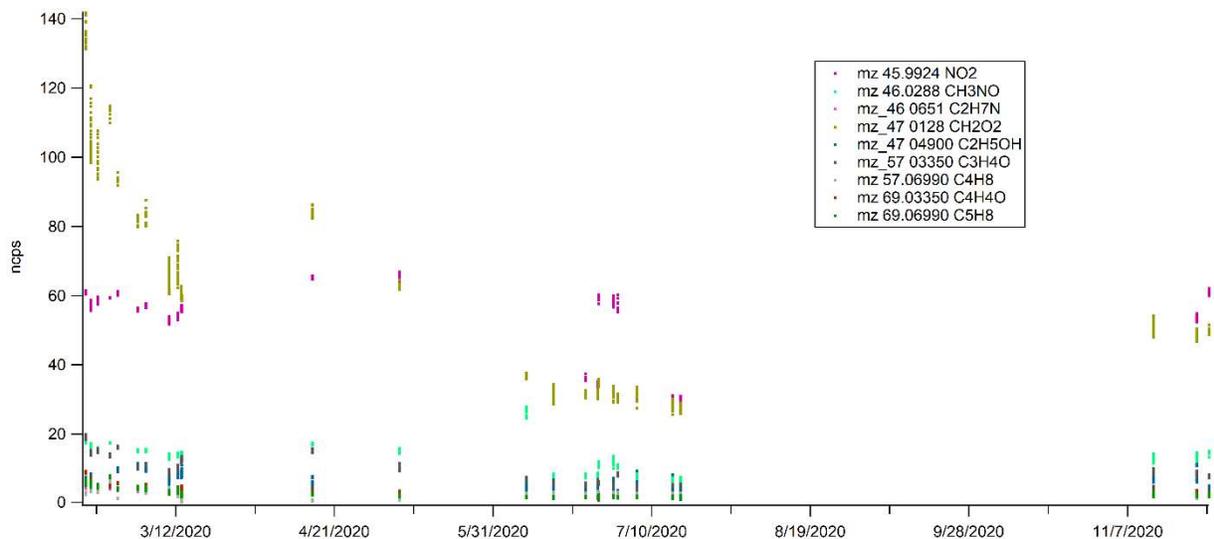


Figure II.22: Evolution des blancs (ncps) mesurés par PTR-ToF-MS au cours de l'année 2020

## II. Méthodologies expérimentales

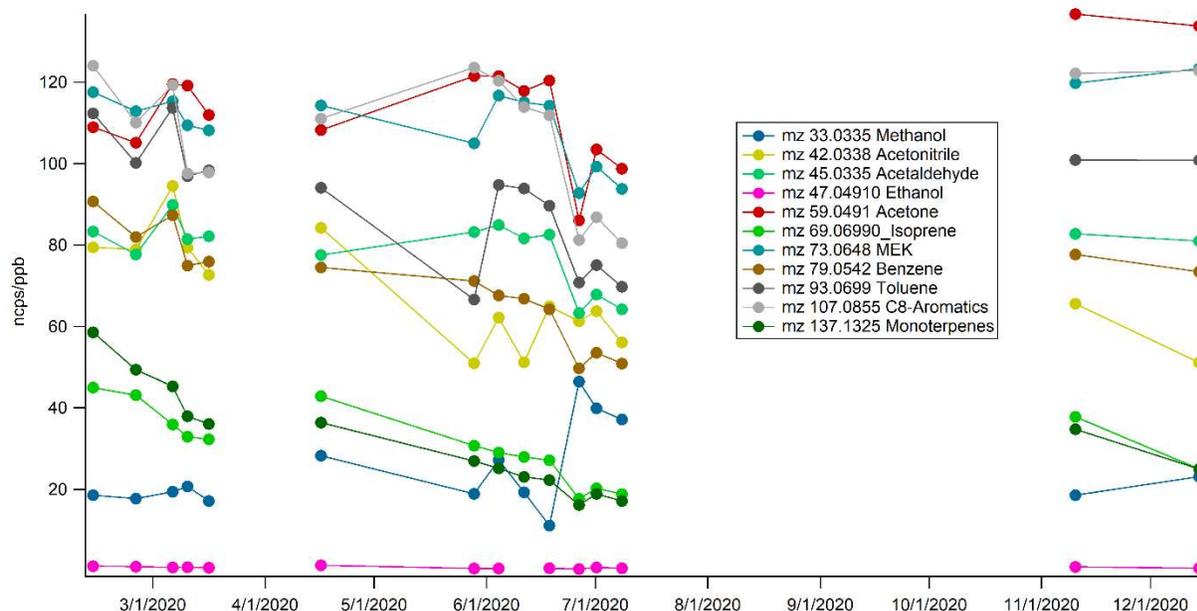


Figure II.23: Evolution des coefficients de calibration du PTR-ToF-MS au cours des campagnes de 2020

### II.4.1.2.c. Traitement des données

Pour le traitement des données du PTR-ToF-MS, il est tout d'abord nécessaire de recalibrer en masse, car le spectre de masse peut se décaler légèrement dans le rapport entre masse exacte du composé et son temps de vol. Cette calibration en masse permet de recentrer les pics et de redéfinir le temps de vol de  $m/z$  standard, comme présenté sur la Figure II.24. Ensuite, il est nécessaire de (ré) intégrer les pics, et de choisir les masses/formules brutes qui seront analysées. Cette intégration des pics permet également de séparer les composés de même masse unitaire, grâce à la fonction « *multipeak* », voir Figure II.25. J'ai effectué ces deux étapes manuellement sur le logiciel PTRMS Viewer 3. Ensuite, la soustraction des blancs, la calibration par étalonnage ou transmission et le ré-échantillonnage à un pas de temps de 15 minutes ont été effectués de la même manière que pour le PTR-Quad-MS sur le serveur en question.

## II. Méthodologies expérimentales

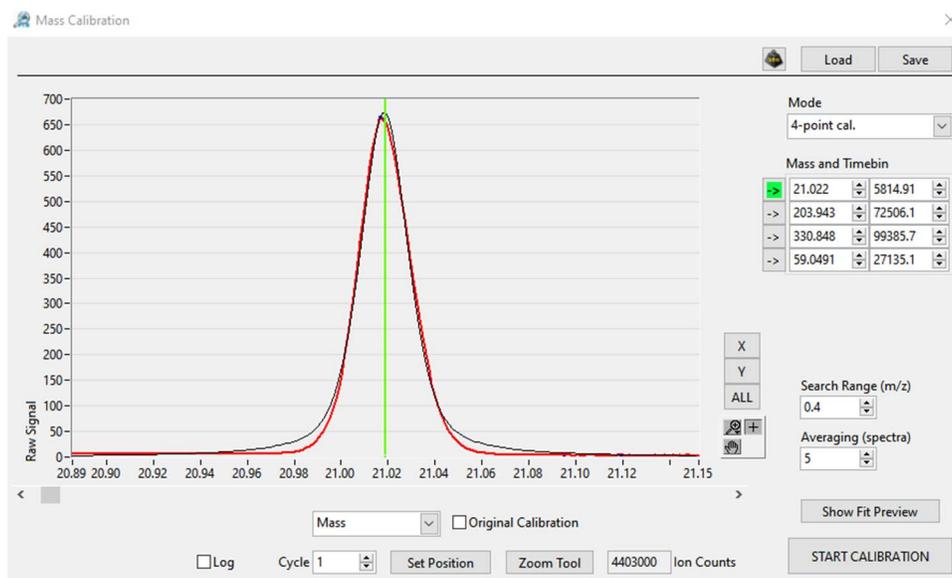


Figure II.24: Calibration en masse des données PTR-ToF-MS (PTRMS Viewer 3, Ionicon)

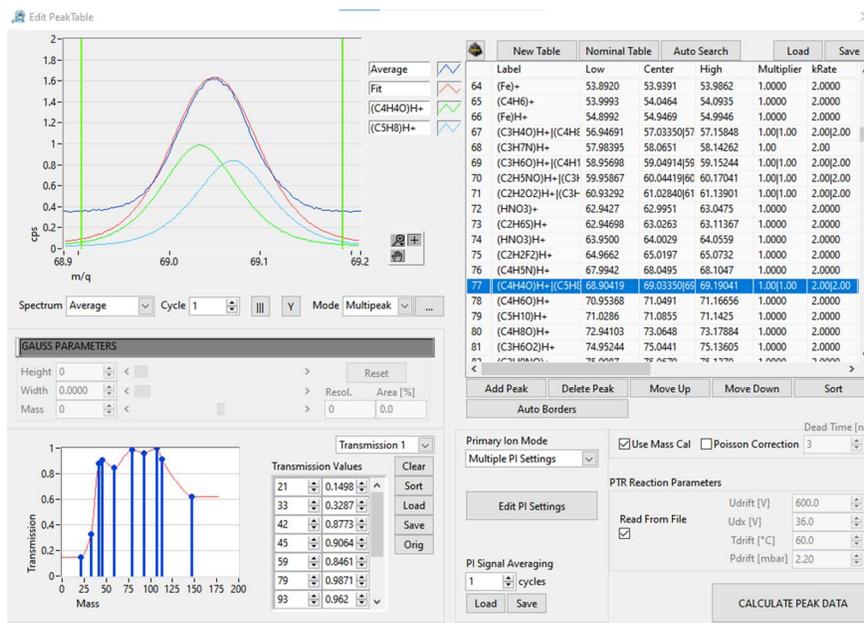


Figure II.25: Intégration des pics, ici séparation des pics de furane ( $C_4H_4O$ ) et isoprène ( $C_5H_8$ ) (PTRMS Viewer 3, Ionicon)

### II.4.1.2.d. Intercomparaison à Orléans

Cet instrument a participé à une intercomparaison PTR-MS qui a eu lieu en mai 2019 au CNRS d'Orléans, dans la chambre de simulation atmosphérique HELIOS, à laquelle j'ai pris part. Cette intercomparaison est détaillée dans le papier de Michoud et al. (en préparation). Les instruments PTR-MS de tous les laboratoires participants prélevaient sur

un manifold commun l'air de la chambre. Plusieurs expériences ont été menées dans la chambre :

- 1) Injection d'hydrocarbures avec variation de l'humidité (RH)
- 2) Injection de COV oxygénés avec variation de l'humidité
- 3) Ozonolyse et photolyse d'hydrocarbures avec variation de RH et en conditions sèches
- 4) Ozonolyse de COV oxygénés avec variation de l'humidité et en conditions sèches
- 5) Réaction de l'isoprène avec le radical OH, avec variation de l'humidité
- 6) Ozonolyse de l' $\alpha$ -pinène, avec variation de l'humidité

Un exemple des réponses des instruments lors d'une expérience est donné en Figure II.26.

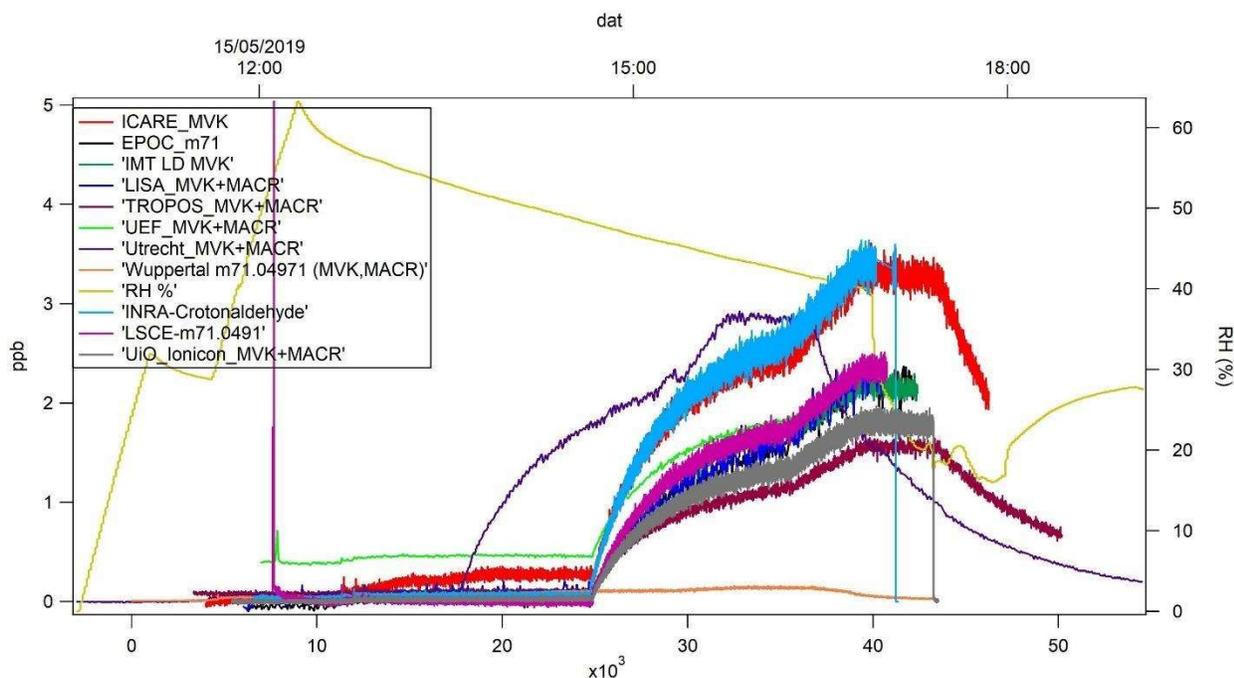


Figure II.26: Evolution temporelle de la m/z 71 (MVK + MACR) lors de l'expérience 2 durant l'intercomparaison PTR-MS (15/05/2019)

Les performances du PTR-ToF-MS du LSCE par rapport à la médiane de tous les instruments de la campagne sont présentées dans le Tableau II.12. Les conclusions principales concernant notre instrument sont globalement bonnes lorsqu'il s'agit de mesures en chambre ainsi que des calibrations. Une différence notable réside cependant dans la surestimation par notre instrument des concentrations de DMSO et DMSO<sub>4</sub>, qui ne sont pas des composés phares pour l'étude de l'air ambiant au SIRTA. Il semblerait

également que pour les mesures ambiantes, la corrélation avec les autres instruments soit faible, résultat qui est également observé pour la plupart des instruments participant à la campagne (Michoud et al., en préparation).

Tableau II.12: Performances du PTR-ToF-MS du LSCE par rapport à la médiane de tous les instruments de l'intercomparaison

		Exp. 1 (13/5)	Exp. 3 (15/5)	Exp. 4 (16/5)	Exp. 5 (17/5)	Ambiant	Exp. 6 (20/5)	Calib. 21/5	Exp. 7 (22/5)	Exp. 8 (23/5)
Acétone	slope	0.99	0.7	0.86	0.62	1.22	0.95	1.23	1.04	0.95
	R <sup>2</sup>	0.83	0.98	0.71	0.06	0.05	0.81	0.98	0.92	0.21
Isoprène	slope	0.91	1.05	1.2		1.86		1.05	0.97	
	R <sup>2</sup>	0.97	0.98	0.98		0.3		0.99	0.99	
Benzène	slope	1.24	1.28	1.35		-0.56				
	R <sup>2</sup>	0.94	0.88	0.98		0.07				

### II.4.1.3. GCs

#### II.4.1.3.a. Présentation des instruments

Les deux chromatographes en phase gazeuse qui ont servi à mesurer les hydrocarbures non méthaniques (NMHC) durant les campagnes sont des airmoVOC C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (Chromatotech, Saint-Antoine, France) pour les hydrocarbures de 2 à 6 carbones et C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> pour les hydrocarbures de 6 à 12 carbones. Ils ont été placés au même endroit que le PTR-ToF-MS et ont bénéficié d'une ligne de prélèvement en acier inoxydable de 16 mètres de long et 1/8' de pouce de diamètre.

Le mode de fonctionnement de l'airmoVOC C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> est schématisé sur la Figure II.27. L'échantillon est entraîné à un débit de 11.1 mL·min<sup>-1</sup> par le gaz vecteur, de l'hydrogène, à travers la colonne analytique en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Celle-ci piège les COV à -10°C, puis un programme de chauffage permet de thermodésorber les composés.

La méthode d'analyse consiste en 600s de prélèvement, 240 s de thermodésorption, puis 900 s d'acquisition du signal ; ce qui résulte, en prenant en compte le temps entre chaque étape, à une durée de cycle de 30 minutes et à un volume de 107.23 mL échantillonné.

## II. Méthodologies expérimentales

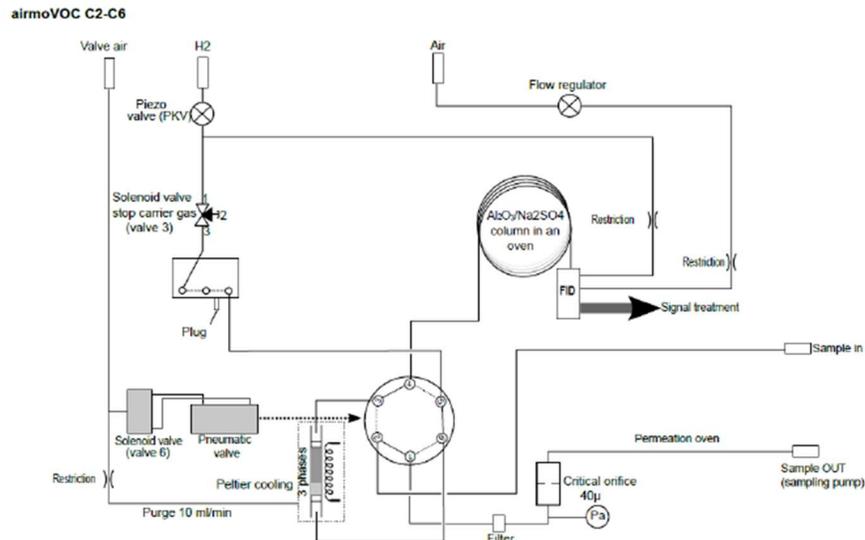


Figure II.27: Schéma de fonctionnement de la GC C2-C6 (Chromatotec, airmotec).

Le mode de fonctionnement de l'airmoVOC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> est présenté Figure II.28. Ici également le gaz vecteur utilisé est l'hydrogène, il permet de transporter l'air échantillonné à un débit de 68 mL·min<sup>-1</sup>. Le même principe de piégeage est utilisé ici, avec une colonne analytique MXT30CE.

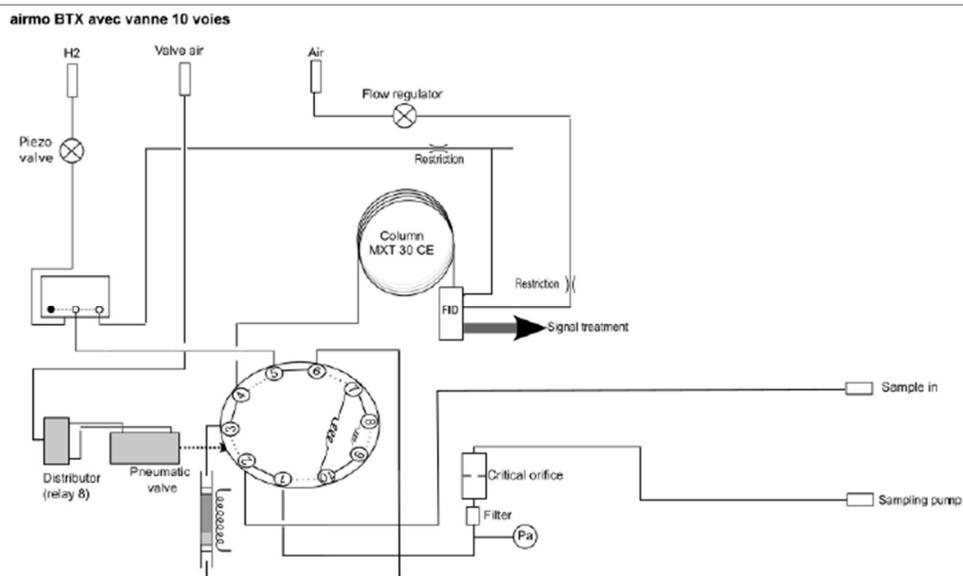


Figure II.28: Schéma de fonctionnement de la GC C6-C12 (Chromatotec, airmotec).

La méthode d'analyse consiste en un cycle de 30 minutes également, dont 1350 s de prélèvement, ce qui correspond à un volume de 1438 mL échantillonné.

### II.4.1.3.b. Etalonnage et traitement des données

Durant les campagnes, j'ai surveillé le bon fonctionnement des instruments, et effectué des étalonnages à l'aide d'une bouteille standard fournie par le laboratoire NPL (*National Physical Laboratory*, Angleterre). Cette bouteille contient 32 composés (voir Figure A.6) à un rapport de mélange d'environ 5 ppb qui ont permis de vérifier les temps de rétention des composés, de tester la répétabilité des mesures et de calculer le facteur de réponse (aire/ppb) des hydrocarbures mesurés (Figure II.29).

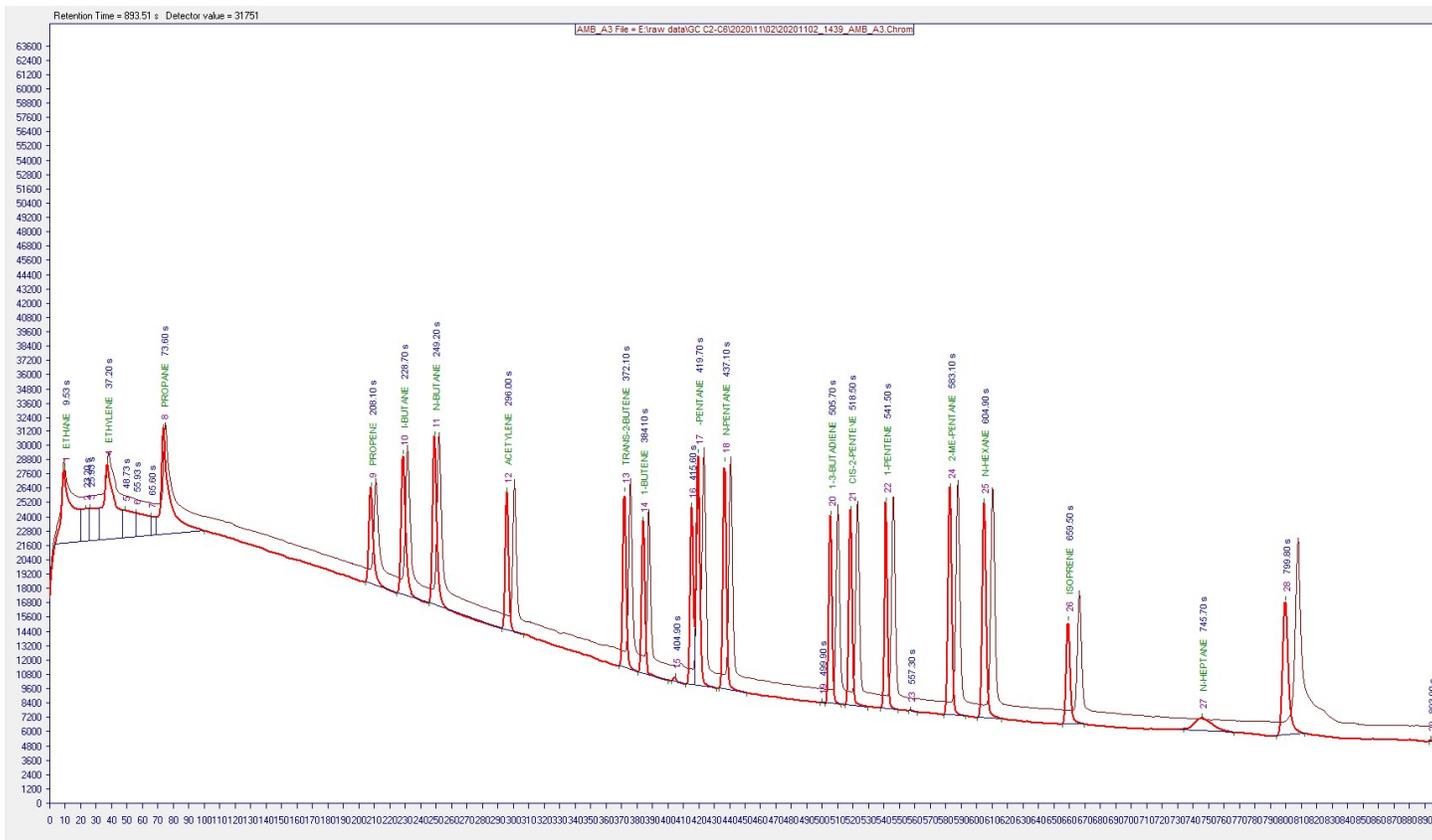


Figure II.29: Exemple d'un chromatogramme obtenu lors d'une calibration

Pour le traitement de données que j'ai pu effectuer, les temps de rétention des différents pics sont indiqués dans la table des pics, ce qui permet ensuite d'intégrer l'aire sous ces pics. Le rapport de mélange des différents composés est ensuite retrouvé grâce au facteur de réponse obtenu lors de la calibration.

En septembre 2020, les deux GCs ont été envoyées au fournisseur pour maintenance. Il a pu être établi les incertitudes et limites de quantification des instruments.

La limite de quantification (LOQ) est calculée à partir de l'aire minimum du programme. Pour l'airmoVOC C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, cela correspond à 50 a.u., et pour l'airmoVOC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>

elle est de 100 a.u. Cette valeur est multipliée par le facteur de conversion de l'aire au rapport de mélange obtenu lors d'une calibration (en ppb/a.u.). On obtient une LOQ de 3.72 ppt pour la GC C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> (calculée sur le n-hexane) et de 4.36 ppt pour la GC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> (calculée sur le benzène).

D'après le rapport de contrôle qualité effectué par Chromatotec, la précision des résultats sur les alcanes (sauf l'éthane), mesurés par l'airmoVOC C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, est ≤20% et la déviation standard relative (RSD) sur l'aire des pics du standard est ≤5%. Pour l'airmoVOC C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, la précision des résultats est ≤16% et la RSD sur l'aire des pics du standard est ≤1.3%.

### II.4.2. Valeur ajoutée des campagnes

#### II.4.2.1. Spéciation des m/z PTR-Quad-MS à l'aide des données du PTR-ToF-MS

Tel que mentionné précédemment, l'utilisation d'un PTR-ToF-MS permet d'obtenir davantage d'informations sur les COVs, notamment par la séparation des composés de même masse nominale. Ci-dessous sont présentées les m/z pour lesquelles une discussion du/des composé(s) correspondant(s) est nécessaire (*cf* Tableau II.4). De plus, le Tableau II.13 présente la contribution à la masse de certains composés variant par saison.

*m/z* 31 correspond principalement à CH<sub>2</sub>O (formaldéhyde), qui ne peut pas être quantifié précisément par PTR-MS, dû à son affinité protonique trop proche de celle de l'eau, et est donc défini ici comme une estimation.

*m/z* 46 peut correspondre à différents composés : elle a été principalement identifiée comme CH<sub>3</sub>NO et C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>N, respectivement formamide et diméthylamine, composés tous les deux émis par les activités agricoles (Yuan et al., 2017a; Kammer et al., 2019a). Cependant, certaines études ont rapporté cette masse comme étant NO<sub>2</sub><sup>+</sup>, qui correspondrait principalement à des fragments de PFA (pour nitrate de peroxyacétyle, *peroxyacetyl nitrate* en anglais) ou à d'autres nitrates organiques (Yuan et al., 2017b; Aoki et al., 2007; Duncianu et al., 2017). Les mesures par PTR-ToF-MS montrent que NO<sub>2</sub><sup>+</sup> serait majoritaire (voir Tableau II.13) ; cependant, le PTR-MS ne peut pas quantifier précisément NO<sub>2</sub><sup>+</sup> par ionisation H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. NO<sub>2</sub><sup>+</sup> semble bien atmosphérique et non instrumental, comme le montre sa covariation avec NO<sub>3</sub> particulaire (Figure II.30). Dans cette étude, la dénomination de *m/z* 46 sera utilisée.

*m/z* 47 correspond à C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O (éthanol) et CH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (acide formique) et sera donc indiquée comme leur somme, bien que la sensibilité de l'éthanol soit plus faible que celle de l'acide formique. Leur contribution saisonnière, obtenue grâce aux données du PTR-ToF-MS, est affichée dans le Tableau II.13 et montre que *m/z* 47 est dominé par l'acide formique au

printemps et en été (>90%) mais en automne et hiver, l'éthanol a un niveau significatif. Cette tendance est également observée pour les contributions du furane et de l'isoprène à la  $m/z$  69.

$m/z$  57 est habituellement attribué au propénal ( $C_3H_4O$ ) (Knighton et al., 2007; Languille et al., 2020), mais présente des interférences de  $C_4H_8$  : butènes et autres fragments d'hydrocarbures (Yuan et al., 2017b), qui ne peuvent pas être quantifiés précisément par PTR-MS, mais semblent dominants dans notre étude (Tableau II.13).

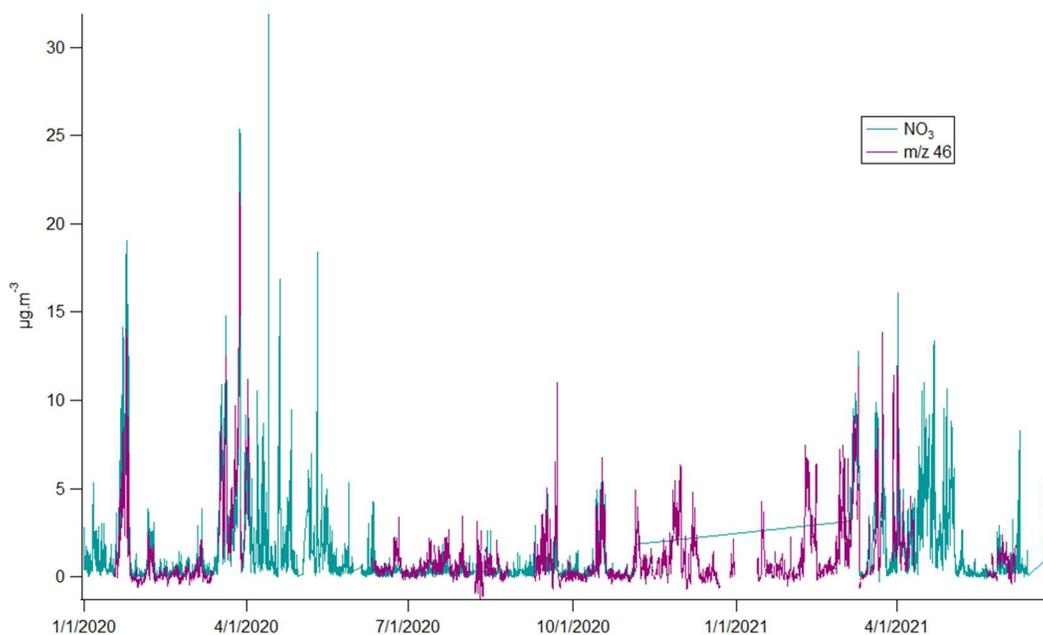


Figure II.30: Série temporelle de la  $m/z$  46 et du nitrate particulaire entre début 2020 et mi 2021

$m/z$  59 peut correspondre à  $C_3H_6O$  (acétone + propanal),  $C_4H_{10}$  (butane) et  $C_2H_2O_2$  (glyoxal) ; les mesures par PTR-ToF-MS montrent que pour chaque saison,  $C_3H_6O$  est majoritaire d'environ 97%. de Gouw and Warneke (2007) ont indiqué que le propanal est également négligeable et que la  $m/z$  59 peut être considérée comme seulement de l'acétone.

$m/z$  69 correspond à  $C_4H_4O$  : furane et  $C_5H_8$  : isoprène et fragments de méthylbuténol (MBO), mais les niveaux de MBO sont négligeables (voir discussion sur la  $m/z$  87). Le furane est émis par le chauffage au bois, tandis que l'isoprène est un composé biogénique important, même s'il peut également provenir de sources anthropiques (Borbon et al., 2001; Wagner and Kuttler, 2014; Panopoulou et al., 2020).

$m/z$  71 correspond principalement (à environ 85%) à  $C_4H_6O$ , la somme de méthylvinylcétone (MVK), méthacroléine (MACR), ISOPOOH et crotonaldéhyde. Les ISOPOOH sont des produits d'oxydation de l'isoprène dans des conditions de bas  $NO_x$  (Surratt et al., 2010; Budisulistiorini et al., 2013), et on s'attend donc à ce qu'ils soient faibles en environnement péri-urbain. En été, MVK + MACR serait majoritaire en tant que principaux produits d'oxydation de l'isoprène, et la crotonaldéhyde serait majoritaire en hiver, sa source principale étant le chauffage au bois (Lipari et al., 1984; Languille et al., 2020). Le niveau global de la  $m/z$  71 étant en moyenne quatre fois plus important en été, cette  $m/z$  sera considérée comme MVK+MACR.

$m/z$  75 a été identifiée en tant que  $C_3H_6O_2$  (méthylacétate, hydroxyacétone, acide propanoïque), méthylacétate serait un composé provenant du chauffage au bois (Bruns et al., 2016), tandis que l'hydroxyacétone et l'acide propanoïque sont d'origine biogénique (Yuan et al., 2017b). Il n'est pas possible de les séparer car ce sont des composés isomères, mais le méthylacétate est supposé dominer en hiver, alors que l'hydroxyacétone et l'acide propanoïque devraient être majoritaires en été.

$m/z$  83 a été identifié comme étant du méthylfurane ( $C_5H_6O$ ), que l'on peut trouver dans les panaches de combustion de biomasse (Bruns et al., 2016), et comme produit d'oxydation mineur de l'isoprène (Kroll et al., 2006 ; et références associées). Cette masse a également été identifiée comme  $C_6H_{10}$ , qui correspond à des fragments d'hydrocarbures (HC) de véhicules à essence et diesel (Gueneron et al., 2015). En automne et hiver, le méthylfurane est dominant (Tableau II.13), tandis que  $C_6H_{10}$  est significatif au printemps et en été.

$m/z$  87 correspond à  $C_4H_6O_2$  (butanedione + acide méthacrylique) et  $C_5H_{10}$  (méthylbuténol, MBO). La butanedione a été observée dans des panaches de combustion de biomasse (Bruns et al., 2016), tandis que l'acide méthacrylique a été identifié comme produit d'oxydation de l'isoprène (Williams et al., 2001 ; Nguyen, 2012) et le MBO est émis par les sources biogéniques (Holzinger et al., 2005; Kim et al., 2010). Les mesures PTR-ToF-MS ont montré que  $C_4H_6O_2$  est majoritaire (>80%), dont la butanedione serait majoritaire en hiver et l'acide méthacrylique (MMA) en été.

$m/z$  97 peut être attribuée à plusieurs composés comme des furanes  $C_2$ -substitués et des furaldéhydes (Yuan et al., 2017b), mais Bruns et al. (2016) a indiqué cette masse comme 2-furaldéhyde, ou furfural ( $C_5H_4O_2$ ), dans les sites influencés par le chauffage au bois, et Languille et al. (2020) a défini  $m/z$  97 comme étant du furfural en hiver au SIRTa.

$m/z$  99 a été identifiée en tant que  $C_5H_6O_2$  (alcool furfuryle) par Stockwell et al. (2015), et comme  $C_4H_2O_3$  (furandione) par Bruns et al. (2017). Dans cette étude, ces deux

composés, séparés par le PTR-ToF-MS, sont présents à des niveaux similaires, donc cette masse sera considérée comme leur somme.

*m/z* 107 correspond à C<sub>8</sub>H<sub>10</sub> (aromatiques en C<sub>8</sub> : xylènes, éthylbenzène) et C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O (benzaldéhyde) ; les aromatiques en C<sub>8</sub> sont majoritaires d'environ 80% (Tableau II.13), donc cette masse sera considérée comme principalement aromatiques en C<sub>8</sub>.

*m/z* 151 est identifié comme C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, la pinonaldéhyde, un produit d'ozonolyse de l'α-pinène. La pinonaldéhyde est mesurée à *m/z* 169 et à *m/z* 151, à la *m/z* 151 il s'agit de la pinonaldéhyde à laquelle une molécule de H<sub>2</sub>O est substituée.

Tableau II.13: Contribution des COV aux *m/z* par saison

<i>m/z</i>	Noms des composés	Formule	Hiver (%)	Printemps (%)	Été (%)	Automne (%)	Année (%)
46	Fragments de PAN	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	84	81		80	81
	Formamide	CH <sub>3</sub> NO	15	17		18	17
	Diméthylamine	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	1	2		2	2
47	Acide formique	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	42	92	94	61	82
	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	58	8	6	39	18
57	Propénal	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	25	16	37	30	26
	Butène/fragments HC	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	75	84	63	70	74
69	Furane	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	67	6	4	47	23
	Isoprène	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	33	94	96	53	77
83	Méthylfurane	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	100	50	55	80	73
	Cyclohexène/fragments HC	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0	50	45	20	27
107	Benzaldéhyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0	45	34	3	19
	C8-Aromatiques	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100	55	66	97	81

#### II.4.2.2. Spéciation des *m/z* PTR-Quad-MS à l'aide des données des GCs

Une limite à l'utilisation des PTR-MS pour la mesure des COV est l'impossibilité de séparer les isomères. Pour cela, des mesures additionnelles par chromatographie gazeuse peuvent donner des informations supplémentaires sur la composition exacte de certains « groupes de composés ». Dans cette partie, la spéciation des monoterpènes et des composés aromatiques en C<sub>8</sub> est donnée pour les trois campagnes effectuées, ainsi qu'une comparaison avec les mesures du PTR-Quad-MS.

Les figures ci-dessous présentent ainsi les séries temporelles des monoterpènes (totaux mesurés par PTR-MS et α-, β-pinène et limonène mesurés par GC) et des aromatiques en C<sub>8</sub> (totaux mesurés par PTR-MS et éthylbenzène, m-+p-xylènes et o-

xylènes mesurés par GC) pour les campagnes d'hiver (Figure II.31), de printemps-été (Figure II.32) et d'automne (Figure II.33).

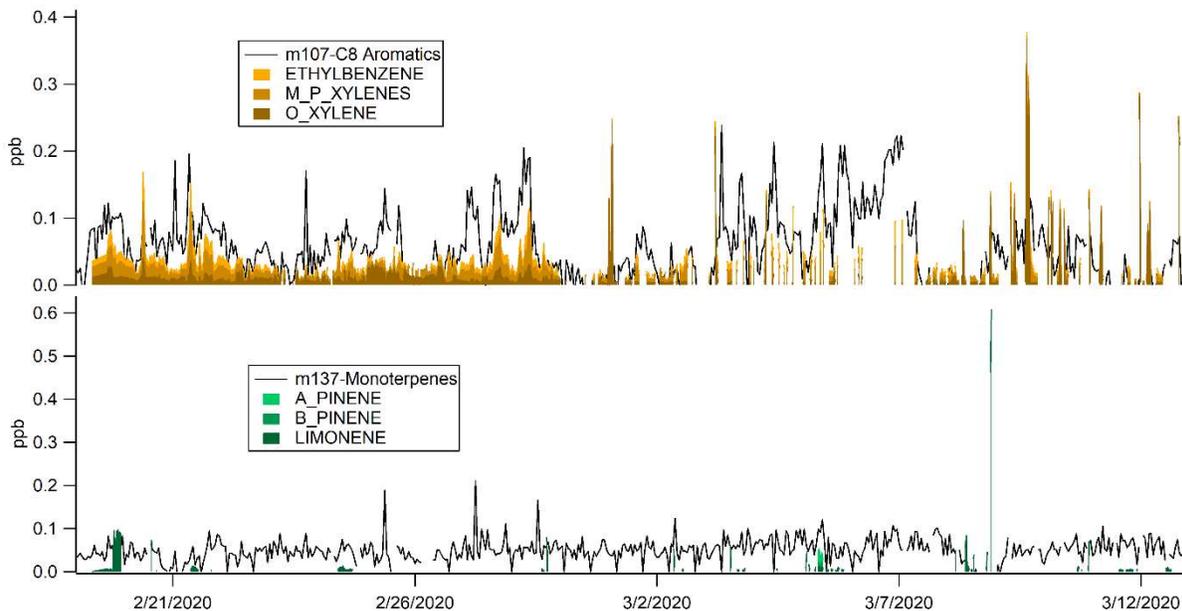


Figure II.31: Série temporelle des aromatiques en C8 et des monoterpènes mesurés par PTR-MS et GC du 19/02/2020 au 13/03/2020

Lors de la campagne d'hiver, le temps étant très pluvieux, les niveaux de COV, en particulier des monoterpènes, étaient très faibles. La GC n'arrive pas à capturer toutes les variations des composés que le PTR-MS mesure. Il est également possible que d'autres composés contribuent aux mesures du PTR-MS, qui ne sont pas analysées par la GC.

## II. Méthodologies expérimentales

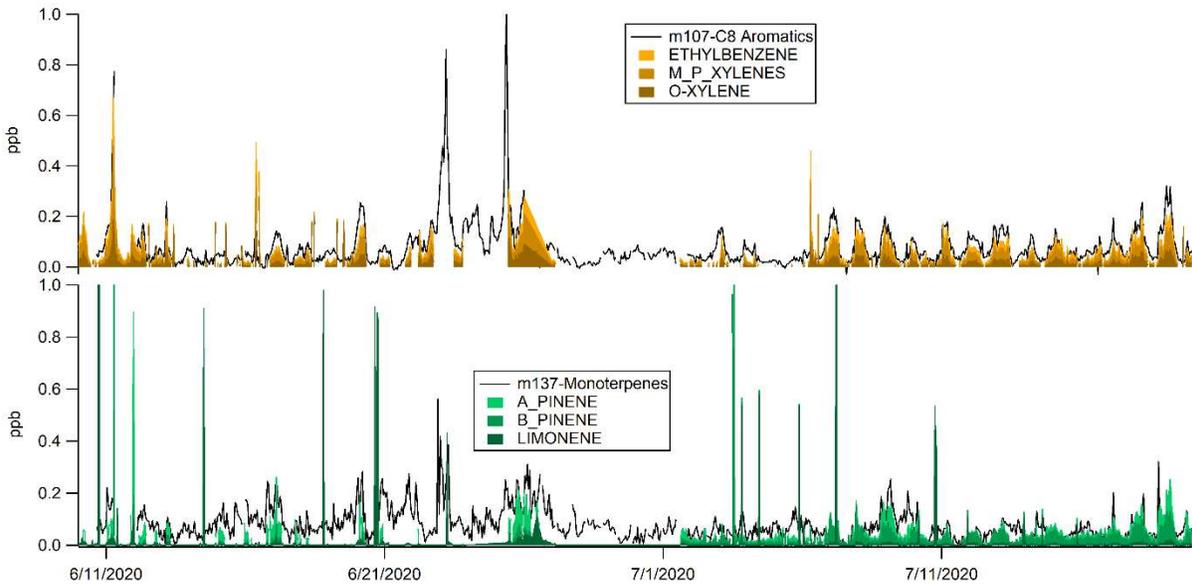


Figure II.32: Série temporelle des aromatiques en C8 et des monoterpènes mesurés par PTR-MS et GC du 10/06/2020 au 20/07/2020

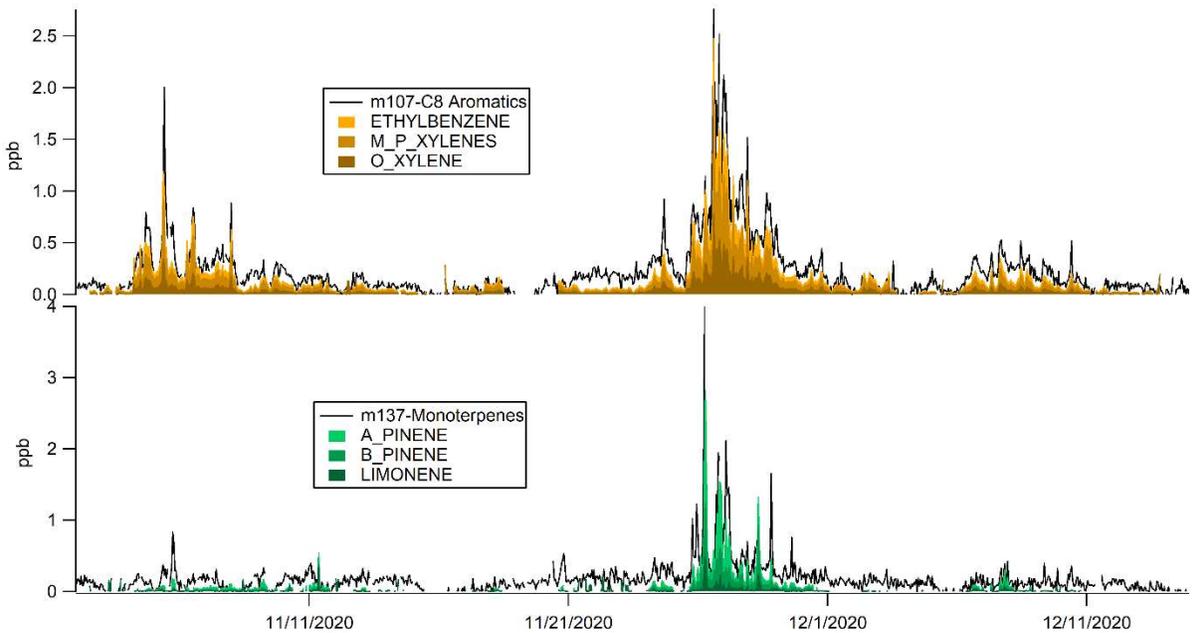


Figure II.33: Série temporelle des aromatiques en C8 et des monoterpènes mesurés par PTR-MS et GC du 02/11/2020 au 13/12/2020

Pour la campagne de l'été, les niveaux obtenus par les deux instruments semblent être en bon accord, surtout sur la deuxième partie de la campagne, en juillet.

## II. Méthodologies expérimentales

Pendant la campagne d'automne, là encore les niveaux sont similaires entre les deux instruments, surtout pour les aromatiques en C8. On observe par ailleurs un pic de pollution du 25 au 29 novembre, avec des niveaux particulièrement élevés de monoterpènes, jusqu'à 3-4 ppb.

Pour les mesures en été et en automne, les contributions des composés spécifiés par la chromatographie en phase gazeuse aux monoterpènes, C8-aromatiques et C9-aromatiques sont présentées Figure II.34.

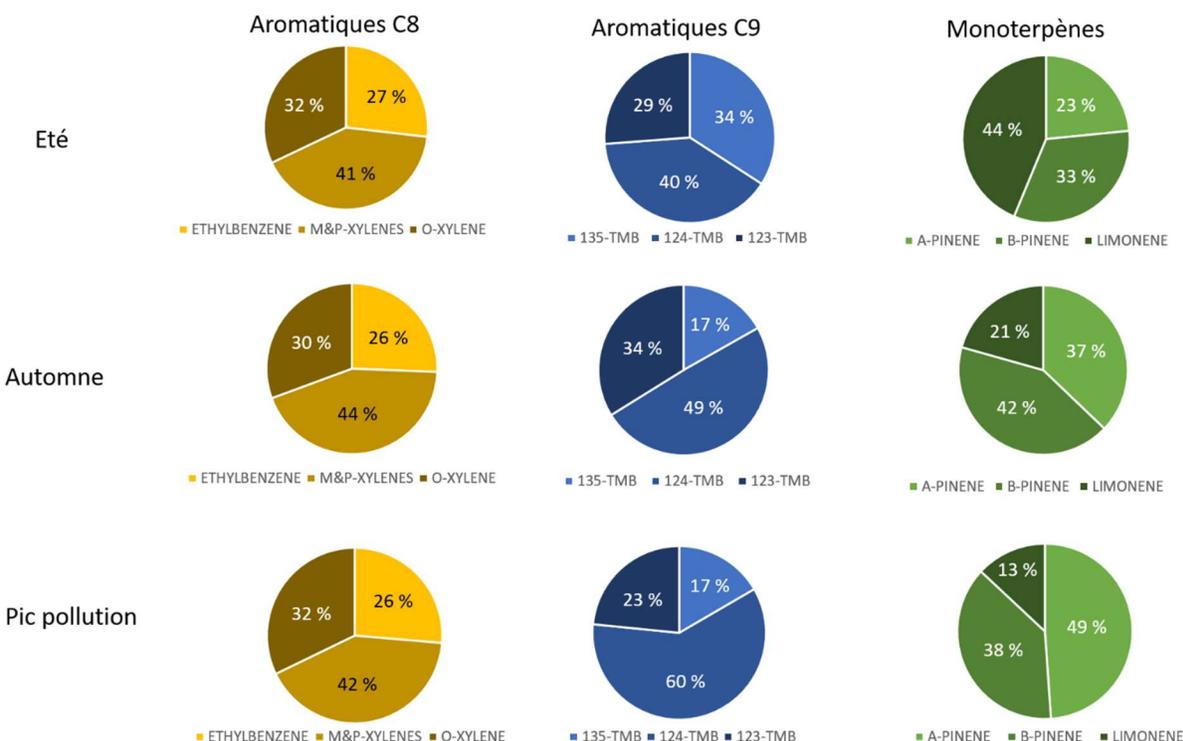


Figure II.34: Contributions des COV aromatiques en C8 et C9 et des monoterpènes pour les campagnes d'été et d'automne, ainsi que pendant le pic de pollution du 25 au 29 novembre 2020

Les contributions de COV aromatiques en C8 sont très similaires entre les trois périodes, soulignant que les sources de ces composés varient peu au cours de l'année. En revanche, les aromatiques en C9 et les monoterpènes diffèrent entre ces périodes. On observe notamment une augmentation de la part de 1,2,4-triméthylbenzène en automne et pendant le pic par rapport à l'été et respectivement une diminution de la part du 1,3,5-triméthylbenzène. Enfin, pour les monoterpènes, une différence est également notable, où le limonène domine (45 %) la spéciation en été, tandis que l' $\alpha$ -pinène contribue pour près de 50% durant le pic de novembre. Cela pourrait indiquer des sources différentes pour les monoterpènes entre les saisons.

A noter que la campagne d'automne a eu lieu pendant le second confinement lié au COVID-19, ce qui pourrait également expliquer des différences par rapport à une période « normale ».

### II.5. Conclusions du chapitre

La station du SIRTA héberge depuis plusieurs années des mesures en ligne et rapides de composés traces de l'atmosphère (aérosols, gaz réactifs inorganiques), qui sont ici présentées. Dans le cadre de cette thèse, des mesures en ligne de COV par PTR-MS viennent compléter cette large gamme d'instrumentation. La mise en place de ces mesures s'inscrit également dans la lignée des objectifs d'ACTRIS de fournir des données de gaz réactifs à l'échelle européenne.

Cette mise en place fait du SIRTA la 2<sup>ème</sup> station ACTRIS disposant de mesures par PTR-MS et la seule station en environnement péri-urbain. En raison du peu de mesures long-terme par PTR-MS existantes, cette mise en place était ambitieuse, les indications fournies par ACTRIS (sous la forme d'un document de « guidelines ») étant en cours de préparation durant la période de mise en place des mesures. Ainsi, des choix ont été fait au début des mesures en 2020, puis ceux-ci ont évolués jusqu'en 2022, reflétant une volonté de la meilleure qualité des données possible.

Dans ce contexte, les mesures étaient suivies scrupuleusement, des blancs automatisés avaient lieu toutes les 13h en 2020 et 2021, puis toutes les 6h environ depuis début 2022. De plus, des calibrations mensuelles ont été effectuées, dont le suivi des coefficients obtenus montre une bonne stabilité dans le temps (à paramètres égaux), quoiqu'une légère baisse de sensibilité apparaît avec l'usure de pièces comme la source d'ionisation ou le détecteur, qui sont donc à remplacer de temps en temps.

Une chaîne de traitement automatisée permet l'obtention de données interprétables en ppb, et un contrôle qualité interne effectué pour chaque étape de traitement permet de valider ces données. Une partie de ces variables mesurées a également subi une vérification externe, fournie par ACTRIS, par comparaison entre les variables et avec d'autres sites notamment, assurant la bonne qualité de ce jeu de données.

Durant la première année de mesure (2020), trois campagnes intensives couvrant toutes les saisons et impliquant un PTR-ToF-MS et deux chromatographes en phase gazeuse ont permis de mieux caractériser les composés mesurés par le PTR-Quad-MS, et de fournir des mesures de composés additionnels, que le PTR-Quad-MS ne peut effectuer.

## II. Méthodologies expérimentales

La valorisation de ces données par l'étude de la variabilité temporelle, et dans une moindre mesure spatiale, fait l'objet du chapitre suivant, intitulé Caractérisation des COV en Ile-de-France.

Le Tableau II.14 présente un récapitulatif des données du SIRTA disponibles sur les deux années 2020 et 2021 et leur utilisation pour certains chapitres constituant ce mémoire. Pour le Chapitre 3, les données résultant des deux premières années de mesure long-terme en continu des COV par PTR-Quad-MS sont analysées et discutées en termes de variabilité temporelle et d'influence de la météorologie et des masses d'air. Les données disponibles de composition chimique de l'aérosol (ACSM), du carbone suie (BC par AE33), des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), ainsi que les données sur campagnes du PTR-ToF-MS seront utilisées pour aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats.

Le Chapitre 6 comportera une étude de détermination des sources combinée COV (par PTR-Quad-MS) et aérosol organique (mesures de l'ACSM), sur l'été 2020 (juin à août) en utilisant également les traceurs externes comme aide à cette analyse.

Tableau II.14: Récapitulatif des données du SIRTA disponibles pour cette thèse

2020	Jan	Fev	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec		
PTR-Quad-MS						Chapitre 6								→ Chapitre 3
ACSM						Chapitre 6								Traceurs externes pour chapitre 3
AE33						Traceurs externes pour chapitre 6								
NOX						Traceurs externes pour chapitre 6								
PTR-ToF-MS						Traceurs externes pour chapitre 6								
GC C2-C6														
GC C6-C12														
2021	Jan	Fev	Mar	Apr	May	Jun	Jul	Aug	Sep	Oct	Nov	Dec		
PTR-Quad-MS														→ Chapitre 3
ACSM														Traceurs externes pour chapitre 3
AE33														
NOX														
PTR-ToF-MS														
GC C2-C6														
GC C6-C12														

# **CHAPITRE III – CARACTERISATION DES COV EN ILE-DE-FRANCE**



### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

#### III.1. Introduction

La station du SIRTA, représentative du fond régional de l'Ile-de-France, est un site idéal pour l'étude de la chimie de l'atmosphère de cette région. Jusqu'ici les mesures long-terme en place ont permis de développer des connaissances sur les polluants, notamment l'aérosol organique, mais des questions restent ouvertes pour sa fraction secondaire, en raison de l'absence de suivi long terme de ses précurseurs, les composés organiques volatils. Pour compléter les mesures long terme d'aérosols et de gaz inorganiques réactifs au SIRTA (station intégrée à l'infrastructure de recherche ACTRIS), des mesures de COV par PTR-MS ont ainsi été mises en place en janvier 2020, tel que présenté dans le Chapitre 2. Un contrôle et une validation interne au SIRTA et externe par CiGas-ACTRIS assurent la qualité des données pour la caractérisation de ces composés en Ile-de-France.

Pour cette étude, les deux premières années (2020 + 2021) ont été sélectionnées, par soucis de représentativité puisque l'année 2020 était particulière, notamment en raison des confinements liés à la pandémie de COVID-19. Les variabilités saisonnières et diurnes des COV ont été analysées, en lien avec la météorologie locale et l'origine des masses d'air.

La méthodologie et les résultats obtenus font l'objet d'un article accepté pour publication dans le journal Earth System Science Data ; de plus, le jeu de données a été mis en accès libre en ligne pour une utilisation dans d'autres études au sein de la communauté scientifique (pour comparaison, modélisation, ...). L'article est intégré au mémoire en conservant le contenu identique à la version acceptée, mais la mise en page (dont les numérotations et le placement des figures et tableaux) a été adaptée pour concorder avec le manuscrit. L'article présenté en première partie de chapitre permet ainsi d'étudier la variabilité temporelle des COV au SIRTA, tandis qu'une seconde partie vise à évaluer succinctement la variabilité spatiale de ces composés. Pour cela, les mesures de COV au SIRTA sont comparées avec des mesures de COV de l'année 2020 dans le centre de Paris, produites par Airparif, ainsi qu'avec des mesures de la station Beromünster en Suisse (faisant également partie d'ACTRIS).

### III.2. Two years of Volatile Organic Compounds online in-situ measurements at SIRTA (Paris region, France) using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry

#### **Abstract**

Volatile organic compounds (VOCs) have direct influences on air quality and climate. They indeed play a key role in atmospheric chemistry, as precursors of secondary pollutants, such as ozone (O<sub>3</sub>) and secondary organic aerosols (SOA). To this respect, long-term datasets of in-situ atmospheric measurements are crucial to characterize the variability of atmospheric chemical composition, its sources and trends. The on-going establishment of the Aerosols, Cloud, and Trace gases Research InfraStructure (ACTRIS) allows implementing the collection and provision of such high-quality datasets. In this context, online and continuous measurements of O<sub>3</sub>, nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and aerosols have been carried out since 2012 at the SIRTA observatory, located in the Paris region, France. Within the last decade, VOC measurements have been conducted offline at SIRTA, until the implementation of a real-time monitoring which started in January 2020, using a Proton-Transfer-Reaction Quadrupole Mass-Spectrometer (PTR-Q-MS).

The dataset acquired during the first two years of online VOC measurements provides insights on their seasonal and diurnal variabilities. The additional long-term datasets obtained from co-located measurements (NO<sub>x</sub>, aerosol physical and chemical properties, meteorological parameters) are used to better characterize the atmospheric conditions and to further interpret the obtain results. Results also include insights on VOC's main sources and the influence of meteorological conditions and air mass origin on their levels, in the Paris region. Due to the COVID-19 pandemic, the year 2020 notably comprised a quasi-total lockdown in France in Spring, and a lighter one in Autumn. Therefore, a focus is made on the impact of these lockdowns on the VOC variability and sources. A change in the behaviour of VOC markers for anthropogenic sources was observed during the first lockdown, reflecting a change in human activities. A comparison with gas chromatography data from Paris city centre comforts the regional representativity of the SIRTA station for benzene, while differences are observed for shorter-lived compounds with a notable impact of their local sources. This dataset could be further used as input for atmospheric models and can be found under <https://doi.org/10.14768/f8c46735-e6c3-45e2-8f6f-26c6d67c4723> (Simon et al, 2022).

### III.2.1 Introduction

Long-term in situ measurements of atmospheric trace components are crucial to understand their variability, sources, processes, and long-term trends, influencing both air quality and climate (IPCC, 2021). To this end, the European Aerosol, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure (ACTRIS, [actris.eu](http://actris.eu)) provides high quality data from in situ and remote sensing measurements. ACTRIS Topical Centers offer technical and scientific expertise such as guidelines and external quality assurance for the set-up of long-term measurements of short-lived atmospheric constituents. An important database containing a large variety of datasets can be found on EBAS portal, including many variables at various European sites ([actris.nilu.no](http://actris.nilu.no)).

Among the components of interest within ACTRIS, Non-Methane Volatile Organic Compounds (NMVOCs, hereafter referred to as VOCs) are key pollutants, due to their multiple sources and high reactivity in the atmosphere (IPCC, 2021), acting as precursors for secondary organic aerosols (SOA) and ozone (O<sub>3</sub>) in the troposphere. While atmospheric aerosols have direct and indirect impacts on the Earth radiative budget, O<sub>3</sub> acts as a greenhouse gas in the troposphere (IPCC, 2021). Additionally, both are associated with adverse health effects (Daellenbach et al., 2020; Lefohn et al., 2018). To this respect, it is essential to characterize VOCs, their spatial and temporal variabilities as well as their sources, in order to best mitigate air pollution and minimize its impacts. While on a global scale, VOCs' main source is biogenic, anthropogenic sources such as traffic, residential wood burning and solvent use can have major contributions in urban areas, especially in winter (Baudic et al., 2016; Kaltsonoudis et al., 2016; Languille et al., 2020).

The Paris region is the most densely populated area in France with almost 20% of France's population in about 2% of the territory. The region comprises urban areas with city centres and substantial road traffic but also rural environments such as agricultural fields and forests, which represent both anthropogenic and natural sources of pollutants. While high concentrations of particulate matter were shown to be mostly advected to Paris from Northern and continental Europe (Beekmann et al., 2015), VOCs are expected to be mainly from local origin, due to their shorter lifetime.

Over the last decade, several studies have focused on VOCs in the Paris region (Gros et al., 2011; Gaimoz et al., 2011; Borbon et al., 2013; Ait-Helal et al., 2014; Baudic et al., 2016; Languille et al., 2020), but were all carried out over a relatively short timeframe (< 1 year). Measurements in Paris city centre showed that the main VOC sources were motor vehicle exhaust, evaporative sources, wood burning, biogenic sources, solvent use, natural gas and background (Gaimoz et al., 2011; Baudic et al., 2016). An important influence of

the air mass origin was pointed out, notably showing that local traffic sources were dominant under oceanic air masses and that under continental air masses, remote industrial pollution was important (Gaimoz et al., 2011); Baudic et al. (2016) and Languille et al. (2020) highlighted the significant contribution of local residential wood burning in the wintertime.

Located about 20 km from Paris city centre, the SIRTA (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique) observatory platform is one of the very few suburban sites of ACTRIS. Aerosols (concentration, chemical composition, granulometry, optical properties) and reactive gases ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ) have been monitored at SIRTA for about a decade. Complementary measurements of VOCs would allow a better understanding of the sources and formation of secondary pollution in this region.

Historically in Europe, VOCs have been monitored using mainly canister samples and gas chromatography for non-methane hydrocarbons (NMHC) and carbonyl DNPH tubes for oxygenated VOCs (OVOCs) in 17 sites of different types: rural, urban, mountain, coastal, remote (Solberg et al, 2021). While these techniques are robust, canister samples and DNPH are providing data only once to twice a week. They allow the analysis of long-term trends in the VOC levels, but it is not possible to capture emission and transformation processes. Online techniques such as Gas Chromatography and Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) enable capturing the temporal variability of NMHC and/or OVOC. PTR-MS instruments were developed in the 1990s by Lindinger et al. (1998) and their short sampling time of a couple of minutes allows to greatly characterize the pollutants' temporal variability. This technique enables the analysis of both OVOCs and NMHC, except for alkanes and light alkenes. Long-term measurements using PTR-MS remain however rather scarce within Europe.

For the start of the long-term PTR-MS measurement at SIRTA, a preselection of more than 30 compounds was done. These include aromatic hydrocarbons, such as benzene and toluene, which are primary compounds emitted by anthropogenic sources, like traffic and wood burning (Kaltsonoudis et al., 2016; Languille et al., 2020). Biogenic VOCs, isoprene and monoterpenes, are also monitored; these correspond to primary compounds as well, but are mainly released by vegetation in summer (Jordan et al., 2009; Steinbrecher et al., 2009). Moreover, oxygenated VOCs such as methanol, acetone, acetaldehyde, acetic acid, – corresponding to primary and secondary compounds that can have biogenic and/or anthropogenic origins (Baudic et al., 2016; Bruns et al., 2017) – are also considered as key variables for ACTRIS.

Here, we present the first long-term PTR-MS measurements in a suburban site in Europe. VOC measurements started in January 2020 at SIRTA, allowing to document and make available, from the ACTRIS data portal, two years of near real-time VOC in situ measurements. The first part of the present manuscript provides details on the instrumental setup, data treatment and quality assurance procedures. Then, a descriptive analysis of the data is proposed. A particular interest is given to the influence of meteorology and air mass origin on the VOCs' loadings, as well as on their seasonal and diurnal variabilities. A focus is made on the COVID19-induced lockdown period during Spring and Autumn 2020. Finally, the data obtained at SIRTA are compared, for a few compounds, with data from a station in the centre of Paris to assess the regional representativity.

## **III.2.2 Instrumentation**

### **III.2.2.1 Site presentation**

The SIRTA (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique) observation platform is located 20 km southwest of Paris (France) and is considered as representative of suburban background conditions in the Paris region (Haefelin et al., 2005; Sciare et al., 2011). It is one of the main ACTRIS national facilities in France. It is composed of a main site (48.718°N, 2.208°E, 156 m above sea level), for monitoring atmospheric meteorological parameters, as well as for aerosols and clouds remote sensing. Dedicated in-situ observations of aerosols and reactive gases are conducted at the Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (LSCE, 48.709° N, 2.159° E, 162 m above sea level), 4 km away from the main SIRTA site.

At the main site, the ambient temperature is measured by a thermometer with a Platinum resistance (PT-100) and the relative humidity is measured by an HMP 110 hygrometer, both at 2 meter high and at a native temporal resolution of 5 seconds (Haefelin et al., 2005; Chiriaco et al., 2018). Photosynthetically active radiation (PAR) is measured by a Kipp & Zonen PQS-1 sensor. The mixed layer height is measured by automatic lidar and ceilometer and derived using the CABAM (Characterising the Atmospheric Boundary layer based on ALC Measurements) algorithm (Kotthaus and Grimmond, 2018).

At SIRTA-LSCE, major submicron aerosol chemical species, i.e., organic matter (OM), nitrate, sulfate, ammonium, and chloride, have been measured using a quadrupole

Aerosol Chemical Speciation Monitor (Q-ACSM) since 2011 (Petit et al., 2021; Zhang et al., 2019). Complementary information on equivalent black carbon (eBC) concentrations and sources is provided by a collocated multiwavelength Aethalometer (AE33, Magee Scientific; Petit et al., 2015; Zhang et al., 2019). Therefore, eBC could be discriminated between its two main combustion sources, i.e., fossil-fuel ( $BC_{ff}$ ) and wood burning emissions ( $BC_{wb}$ ), using the Aethalometer model (Sandradewi et al., 2008; Favez et al., 2010; Sciare et al., 2011; Drinovec et al., 2015). Nitrogen monoxide and dioxide (resp. NO and NO<sub>2</sub>) have been monitored since 2012 using chemiluminescence NO<sub>2</sub>/NO/NO<sub>x</sub> analyzer (model T200UP, Teledyne API, USA). More information on these additional gas and particulate measurements are given in Petit et al., 2021.

The Paris region is quite densely populated, local residential areas are situated mainly north and east of the station. Highways with important traffic (A6, A10) connect Paris to other cities and pass through the east and south of the station, a national road with important traffic (N118) passes to the east. Forests, agricultural and natural areas are located on the west and south of SIRTa, and marine air masses from the Atlantic Ocean can reach the Paris region (Crippa et al., 2013a). The station is therefore under different plumes depending on the wind direction, i.e., under regional background and oceanic air masses if the wind comes from the west/southwest, or under Paris and continental plumes if the wind comes from the north/northeast (see Figure III.1). In 2020 and 2021, SIRTa was respectively 50% and 36% of the time under oceanic (SW) and continental (NE) plumes.

Throughout this manuscript, results are shown in universal time (UTC), while local time corresponds to CET (UTC+1) from November to March and to CEST (UTC+2) from April to October.

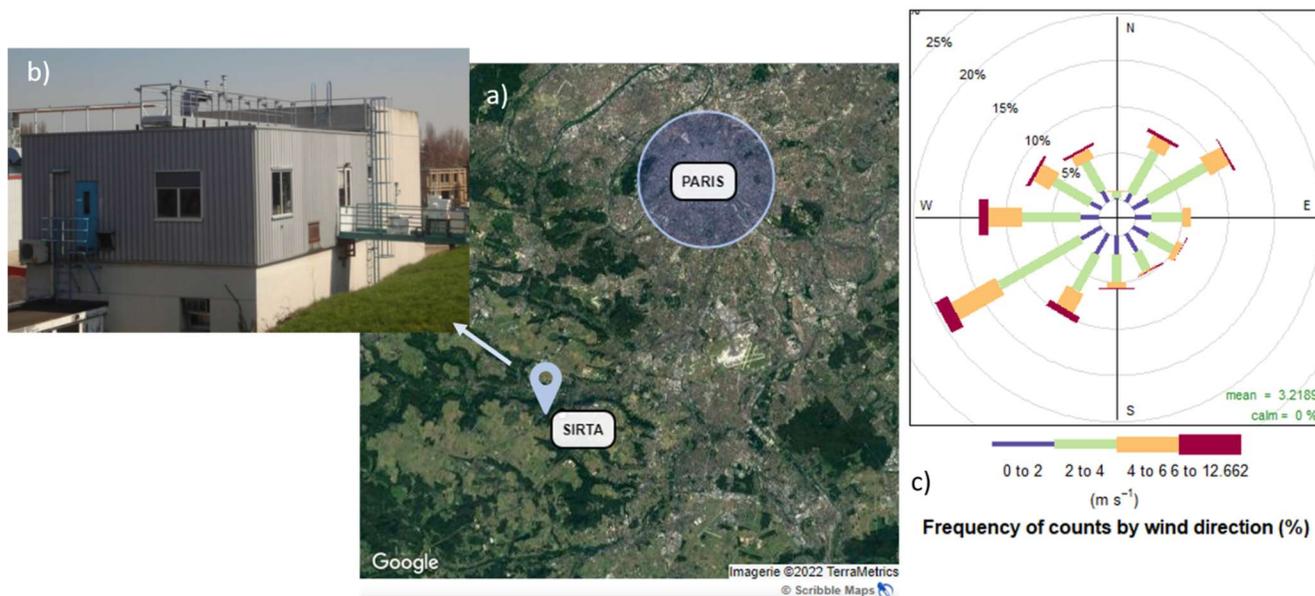


Figure III.1: a) Map of the south-west part of the Paris region, location of the SIRTA station b) Picture of the observatory building c) Wind rose: wind speed and direction occurrences at SIRTA for the period 2020-2021

### III.2.2.2 General description of a PTR-MS

With the aim of characterizing VOC levels on a real-time and long-term basis, a Proton-Transfer-Reaction Quadrupole Mass Spectrometer (PTR-Q-MS, Ionicon Analytik, 2010) has been implemented at SIRTA from January 17<sup>th</sup>, 2020 onwards. The technique was first used by Lindinger et al. (1998), where it is comprehensively described. Briefly, ambient air is pumped in the drift chamber, where gaseous molecules M which have a proton affinity greater than that of water react with protonated water molecules ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) produced in the ion source, to form ionized  $\text{MH}^+$ . Protonated compounds  $\text{MH}^+$  are then driven through a quadrupole, where they are separated according to their mass-to-charge ratio ( $m/z$ ). Finally, they pass through the electron multiplier (SEM) for detection. The obtained raw signal is in counts per second (cps) per  $m/z$ . This soft ionization process induces low fragmentation in the drift tube.

Regular blanks need to be performed in order to account for instrumental background, which can be significant for some  $m/z$ . These blanks are usually done by passing clean air through the inlet line and conducted ideally every few hours and at least once a day. The clean air is either zero air from a bottle or ambient air that passes through a heated catalyser to efficiently remove VOCs and produce VOC-free air. In order to calibrate the instrumental response to ambient VOC mixing ratios, a bottle containing a standard gas

mixture can be diluted in clean air to perform several concentration steps. Usually, the standard mixture does not contain all measured compounds; therefore, another method is applied, the so-called “kinetic approach”, where the sensitivity is calculated based on the proton-transfer reaction rate constant and the collision conditions in the drift tube (Yuan et al., 2017; Pagonis et al., 2019; IONICON, 2018). This approach, detailed in Taipale et al. (2008) and summarized in Texte B.1, consists of calculating a transmission curve using the calibrated compounds’ measured sensitivity to retrieve the other compounds’ transmission, and determine their sensitivity

#### **III.2.2.3 Operating conditions of the PTR-Q-MS at SIRTÀ**

##### **III.2.2.3.a Sampling conditions**

The PTR-Q-MS is located on the second and last floor of the building, therefore the sampling line is directly connected to the roof and samples at about 15 m above ground level. The experimental set-up is shown on Figure B.1. The sampling line has a total length of 6 metres, with an inner diameter of 9.53 mm, and an outer diameter of 12.7 mm (1/2 inch). A pump provides a flow of about 8 L·min<sup>-1</sup>, thus ensuring a residence time for the air in the tube of about 3 seconds. The sampling line is made of PFA (perfluoroalkoxy). It is isolated and heated with heating wires around the line and with a thermocouple monitoring the temperature at 50°C to avoid condensation. Such a material needs to be passivated at the beginning of the measurement and therefore the first 3 days of measurements were not taken into account. A multiway valve (VALCO, Interchim, France) in stainless steel connects ambient air, blank and standard measurements to the PTR-MS inlet, therefore allowing to automatically switch between them.

##### **III.2.2.3.b Instrument parameters**

For long-term measurements at SIRTÀ, the drift pressure ( $p_{\text{drift}}$ ) was set to 2.2 mbar, drift voltage ( $U_{\text{drift}}$ ) was set to 600V and drift temperature ( $T_{\text{drift}}$ ) was set to 60°C, resulting in an E/N ratio (parameter corresponding to the ratio of the electric field to the number density of the gas in the drift tube) of 134 Td. A lower E/N would induce more humidity in the instrument, while a higher E/N would result in more fragmentation of the compounds (Taipale et al., 2008). Higher humidity implies increased amount of water clusters ( $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}_3\text{O}^+$ ) in the drift tube, which can act as primary ions for the VOCs as well (Blake et al., 2009). Other parameters such as water flow, ion source current, voltages at the entrance and exit of the drift chamber and detector voltage were adjusted when needed in order to maintain the instrument functioning in an optimized way (See Tableau B.1). For example, if the sensitivity decreased and it was not due to the ion source, the

detector voltage was increased; also after a maintenance the drift chamber voltages could be adjusted to keep the amount of  $m/z$  30, 32 and 37 low. A calibration was performed after changes in the parameters.

#### **III.2.2.3.c Measured mass-to-charge ratios**

The PTR-Q-MS can work either in scan mode, in which case all  $m/z$  are scanned in a defined range; or the  $m/z$  that will be measured are defined ahead. The scan mode is often used to investigate which  $m/z$  have a distinct signal in sampled air; however, a complete scan cycle, with a dwell time of five seconds per  $m/z$ , would take 11 minutes. Throughout the measurement period, it was observed that a dwell time of five seconds per mass can result in noisy signals, and so a dwell time of ten seconds was preferred, which would result in a resolution time of 22 minutes. In order not to lose the advantage of a resolution time  $< 15$  min, which can be useful for studying specific events at a high time resolution, the  $m/z$  selection method was chosen.

The selection for measured  $m/z$  was therefore performed based on previous studies and using the scan mode for a couple of days before starting the long-term measurements. Mass-to-charge ratios were selected based on previous studies: reviews of PTR-MS measurements (de Gouw and Warneke, 2007; Blake et al., 2009; Yuan et al., 2017b), a winter campaign at SIRTA that highlighted markers for the traffic and wood burning source (Languille et al., 2020), and a study on agricultural emissions from a farm in the Paris region (Kammer et al., 2019b). The scan mode was run for a couple of days before starting the long-term measurements to confirm the selection. This resulted in 37 mass-to-charge ratios measured, the first 6 being for instrumental diagnostic purposes:  $m/z$  21, 25, 30, 32, 37, 55, 31, 33, 42, 45, 46, 47, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 69, 71, 73, 75, 79, 81, 83, 85, 87, 93, 97, 99, 107, 111, 121, 137, 139, 147, 151. The dwell time of the first six  $m/z$  was set to 100 ms, while the dwell time of all the other  $m/z$  was 5 seconds from January to November 2020, on December 4<sup>th</sup> it was increased to 10 seconds, resulting in a time resolution respectively of 2.6 min from January to November 2020 and 5.2 min from December 2020 on.

#### **III.2.2.3.d Blanks, calibration and ppb calculation**

A Gas Calibration Unit (GCU, Ionimed Analytik, Austria) was used for 1-hour blanks every 13 hours and for regular calibrations, about once a month: a VOC standard mixture was injected through the dilution system to perform steps at different volume mixing ratios (VMR, ranging from 1 to 20 ppb). Different standards were used throughout the study period (see Tableau B.2); the obtained sensitivity coefficients did not vary for more

than 21% from one standard to another (mean value: 7%). An NPL-certified standard (National Physical Laboratory, 2021) was used for comparison; the difference of sensitivity with the other standard ranged from 0 to 18%, depending on the compounds (mean value: 7%). This standard was also used to infer the repeatability of the measurement over 3 days, with conditions (i.e. lab temperature) that might vary a little; the obtained coefficients of variation ranged from 1 to 26% (mean value: 7%). In addition, the influence of humidity on the sensitivity was investigated by performing calibrations at set relative humidity (RH) of 30%, 60% and 90%. The obtained sensitivities did not vary more than 10% between each test (mean value: 3%).

Once the ambient counts per second (cps) are normalized by primary ions and humidity, the obtained blanks and sensitivities are linearly interpolated and are used to retrieve the ambient VMR.

A Gas Calibration Unit (GCU, IONICON, Austria), equipped with a catalytic VOC scrubber made of Pt/Pd and heated at 350°C, was used for 1-hour blanks every 13 hours and for regular calibrations, about once a month: a VOC standard mixture was injected through the dilution system inside the GCU to perform steps at different volume mixing ratios (VMR, ranging from 1 to 20 ppb). After each calibration, the transmission was calculated for some of the calibrated compounds (methanol, acetonitrile, acetaldehyde, propenal, benzene, toluene, C8-aromatics, C9-aromatics, dichlorobenzene and trichlorobenzene, when available) using their measured sensitivities (Eq. B.1). As an example, two consecutive transmission curves are presented on Figure B.2, for 1<sup>st</sup> July 2020 and 7<sup>th</sup> August 2020. The transmission coefficients were interpolated linearly over time. The same standards were used for the transmission than the calibration, since we used the measured sensitivities to calculate the transmission. The compounds which could fragment were not included in the calculation of the transmission curve (e.g., isoprene, monoterpenes). Different standards were used throughout the study period (see Tableau B.2), allowing to directly calibrate 9 to 13 species, depending on the standard. The obtained sensitivity coefficients are given in Tableau B.3. Figure III.2 presents the temporal evolution of these measured sensitivity coefficients for methanol, acetone and benzene shape-coded by the standard reference, as well as the maintenance periods. Here, a sensitivity decrease was observed with the use of the PTR-MS (i.e., ion source dirtying, detector aging) while an increase was obtained with detector (SEM) voltage increase. It can be noted that the standard change resulted in a lower sensitivity shift than the shift due to instrumental evolution and maintenance.

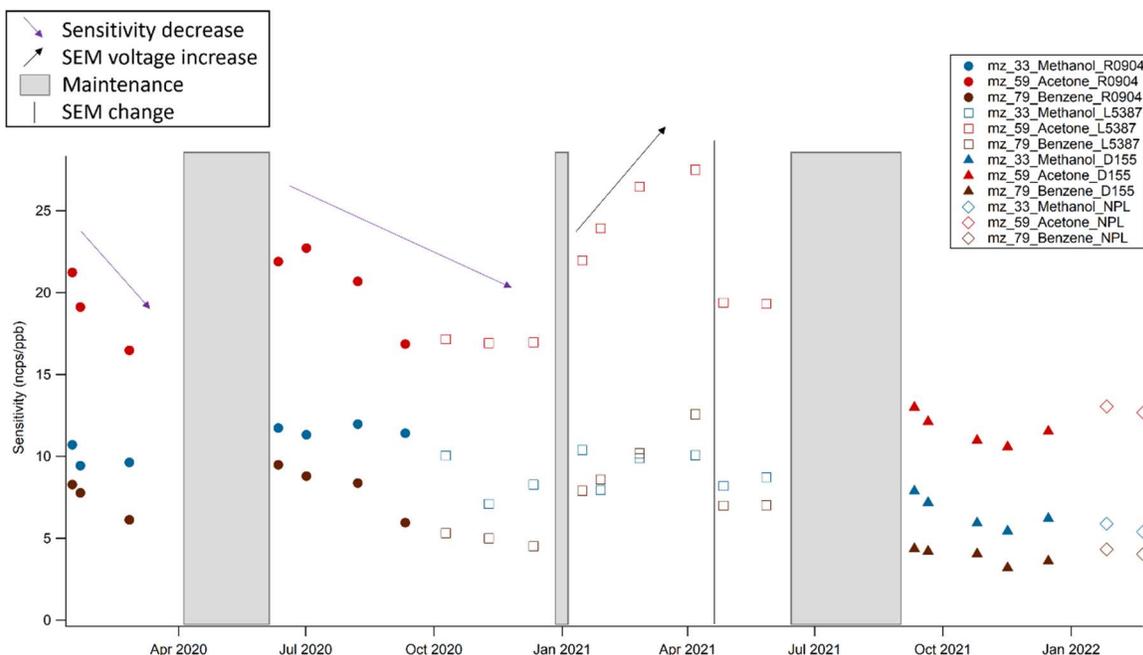


Figure III.2: Time series of sensitivities for methanol, acetone and benzene. Standard references are indicated by the shape of the data points (cf Tableau B.2).

The ambient counts per second (cps) were normalized by primary ions ( $H_3O^+$ ,  $m/z$  21) and water clusters ( $H_2O \cdot H_3O^+$ ,  $m/z$  37) following equation (III.1):

$$ncps = \frac{cps \cdot 10^6}{m_{21} \cdot 500 \cdot r \cdot m_{37}} \tag{III.1}$$

At the beginning of the measurement period (2020-2021), a value of 1 was chosen for the  $X_r$  factor to take into account the fluctuations of ambient relative humidity (see discussion about the humidity impact in Section III.2.2.4.a).

The obtained blanks (ncps) and sensitivities (ncps/ppb) were interpolated and were used to retrieve the ambient VMR.

### III.2.2.4 Quality control

#### III.2.2.4.a Internal quality control and maintenances

The measurements, especially the diagnostic  $m/z$ , as well as the instrument parameters (pressures, voltages, source intensity, water flow; Tableau B.1) were checked at least twice a week, in order to diagnose an issue with the PTR-Q-MS. As long as there was no issue in the PTR-MS and for a period with the same set parameters, the drift pressure, the detector pressure, the controlled pressure, the water flow, the drift voltages, the ion

source voltage, were stable; their mean coefficient of variation were respectively 0.2%, 1.6%, 0.3%, 0.1%, 0.1%, 0.9%. A decrease of the water bottle flow indicated that it needed to be filled again, a drastic change in the pressures could indicate a leak in the system, and a sudden change in the voltages implied a potential issue with the pumps. A target bottle, containing ambient air, was measured once per week, in order to check that the measurements did not deviate too much from their mean value. The mean and standard deviation values for the target bottle measurements of ions that have a signal > 10 ppt are given in Tableau B.5, and the temporal evolution of acetone and benzene is presented on Figure B.4. These measurements show a mean coefficient of variability of 33% over the whole 2020-2021 period.

An NPL-certified standard (National Physical Laboratory, 2021), considered as reference standard for ACTRIS, was purchased at a second stage. It was used for comparison and the difference of sensitivity with the other standard was on average 7% (ranging from 0 to 18%, the maximum range being found for methanol). This standard was also used to infer the repeatability of the measurement at the end of May 2022: it was sampled with the same protocol (same dilution, a blank before and after) over 3 consecutive days, while environmental conditions (i.e., temperature and relative humidity) might vary a little. The obtained coefficients of variation for this test were on average 5% (ranging from 1 to 12%, the maximum value being for trimethylbenzenes). In addition, the influence of humidity on the sensitivity was investigated by performing calibrations using the NPL standard at set relative humidities (RH) of 30%, 60% and 90% on August 4<sup>th</sup>, 2022. Results for these tests are presented in Tableau B.4 and Figure B.3, the humidity dependency of the sensitivities for the considered species was on average 3% (ranging from 1 to 7%, the maximum value being for acetonitrile). The difference was much lower for the RH range 60-90%, which corresponds to 72% of the data, than for the range 30-60%. This suggested that a value of  $X_r$  of 0 would be more accurate for the calculation of ncps (Section III.2.2.3.d), due to the very low humidity dependency determined. We have estimated the impact of this choice by calculating (on several periods from different seasons in 2021 and 2022) the difference on the mixing ratio when considering  $X_r=0$  instead of  $X_r=1$ . The mean difference being 2%, the uncertainty associated to this choice was considered included in the 5% uncertainty taken into account for humidity changes (see uncertainty calculation in Section III.2.2.4.d).

Throughout the two-year period, the PTR-Q-MS encountered a couple of shutdowns due to common mild dysfunctions, with a usual downtime of around a week. Nevertheless, two major breakdowns occurred. One from April to June 2020, when troubleshooting and

maintenance were not possible due to the Covid-19 lockdown; the second one from June to August 2021, because the diagnosis of the issue was difficult.

In addition, each step of the data treatment and the obtained data were carefully verified, and erroneous or outlier data points were deleted.

Considering periods where the PTR-Q-MS was down, and the data that had to be invalidated, this resulted in a data coverage of 61% between the start of the measurements and the end of 2021. The data coverage per season, considering two whole years expected, is 74% in winter, 37.5% in spring, 42% in summer, and 85% in autumn.

#### **III.2.2.4.b PTR-ToF-MS campaigns**

Isobaric compounds cannot be separated with a quadrupole mass spectrometer, but they can be with time-of-flight mass spectrometry (ToF-MS). For example, at  $m/z$  69 two important compounds are detected: isoprene ( $C_5H_8$ ) and furan ( $C_4H_4O$ ). While isoprene is an abundant biogenic compound, furan can be emitted by biomass burning in winter (Bruns et al., 2017; Languille et al., 2020; Coggon et al., 2019).

In order to separate and investigate isobaric compounds throughout the year, a PTR-ToF-MS (Ionicon, 1000) was deployed during several months in 2020. This paper does not intend to intercompare both PTR-MS at SIRTA, the PTR-ToF-MS was only used here to determine the contribution of isobaric compounds to their nominal mass, and tentatively attribute compounds to measured mass-to-charge ratios. A first campaign took place from 17/02/2020 to 16/03/2020, a second one from 10/04/2020 to 20/07/2020 and a third one from 06/11/2020 to 16/12/2020. The PTR-ToF-MS was installed in another room than the PTR-Q-MS (about 100 m away), and with a different setup. A second 16-m PFA sampling line with an inner diameter of 9.63 mm, isolated and heated at 50°C was used to sample at the same height as the PTR-Q-MS. A pump provided a flow of 22 L·min<sup>-1</sup>, thus resulting in a residence time of about 3 seconds. Blanks were performed manually, using a catalytic converter (Zero air generator, Parker, France) once every other working day during the campaigns, except during the lockdowns (16/03/2020 to 11/05/2020, and 30/10/2020 to 15/12/2020) when they were performed once to twice a week. Figure B.5 presents the temporal evolution of the obtained blanks where the different periods (i.e., campaigns, lockdowns) are highlighted. Most of these blanks were rather stable, and they were interpolated for the data treatment. Calibrations were done about once a month using the internal dilution system (flowmeters situated inside the instrument). The calibration standards used were a canister (Figure B.6) until mid-May 2020 and the standard bottle D155286 (Tableau B.2) from mid-May 2020. The temporal evolution of

the obtained sensitivities is shown on Figure B.7. The sensitivity decreased gradually with time, as was observed for the PTR-Quad-MS.

#### III.2.2.4.c Tentative attribution of mass-to-charge ratios

VOCs were tentatively attributed to the measured  $m/z$ , based on the literature and on the PTR-ToF-MS measurements. All  $m/z$ , the attributed compound(s), possible fragmentation, reaction rate constants, measured sensitivities and their calculated detection limit and uncertainties are given in Tableau III.1. A thorough discussion for each  $m/z$  is provided in Texte B.2. Specific nominal masses with different contributions per season are highlighted in Tableau III.2 and  $m/z$  69 is discussed below.

$m/z$  69 was assigned to  $C_4H_4O$ : furan and  $C_5H_8$ : isoprene and fragments of methylbutenol (MBO), but PTR-ToF-MS measurements showed that MBO is negligible (see discussion of  $m/z$  87 in Texte B.2). Furan is emitted by biomass-burning activities and has highest contributions in autumn and winter; while in spring and summer,  $m/z$  69 can be almost exclusively attributed to isoprene, due to its important biogenic source, although it can also be emitted by anthropogenic sources (Borbon et al., 2001; Wagner and Kuttler, 2014; Panopoulou, 2020).

#### III.2.2.4.d Detection limit and uncertainties calculation, ACTRIS quality control

The detection limit (LOD) and the uncertainties for each  $m/z$  were calculated using the formulas from the ACTRIS guidelines (in preparation), which are based on de Gouw and Warneke (2007):

$$\text{LOD} = 3 \times \frac{\sqrt{C_{\text{RH}^+}^{\text{blank}}}}{S_{\text{m}(\text{RH}^+)}} \quad (\text{III.2})$$

With  $C_{\text{RH}^+}^{\text{blank}}$  the ion count per second of the blank signal and  $S_{\text{m}(\text{RH}^+)}$  the unnormalized sensitivity (cps/ppb).

$$\text{Uncertainty} = \sqrt{\text{Precision}^2 + \text{Accuracy}^2 + 0.05^2} \quad (\text{III.3})$$

With the precision calculated as the relative standard deviation:

$$\text{RSD} = \frac{\sqrt{C_{\text{RH}^+}^{\text{ambient}} + C_{\text{RH}^+}^{\text{blank}}}}{C_{\text{RH}^+}^{\text{ambient}} - C_{\text{RH}^+}^{\text{blank}}} \quad (\text{III.4})$$

With  $C_{\text{RH}^+}^{\text{ambient}}$  and  $C_{\text{RH}^+}^{\text{blank}}$  the ion counts for the ambient and blank signals, respectively.

The accuracy corresponds to the quadratic propagation of the error on the GCU and on the standard. The error on the GCU was evaluated to be equal to 10% and the errors on the standard for each compound are available on its certificate and range from 5 to 10%. Finally, an error of 5% is added to take into account the uncertainty due to humidity changes.

Tableau III.1 presents the 2-year-averaged value of the point-by-point calculated LOD and error for all compounds: the detection limit ranged from 6 to 221 ppt and the uncertainties ranged from 14 to 73%.

An internal quality check was performed on all m/z (see Section III.2.4.1 above), while an external quality control was also performed by ACTRIS on 12 masses corresponding to the following compounds: benzene, propenal+C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, isoprene+furan, C<sub>8</sub>-aromatics, monoterpenes, toluene, acetonitrile, acetaldehyde, acetone, MEK, methanol and MVK+MACR. The external quality check was performed by the Central Facility unit of ACTRIS responsible for VOCs measurements (CiGas). It consisted in examining carefully the dataset and performing different figures (e.g., scatter plots, ...) to point out and discuss questionable data (outliers, potential contamination...). These data could then be flagged accordingly (valid but lower than the detection limit, valid but corresponding to a local event, or missing because invalidated). In addition, for long-lived compounds, a comparison with baseline values from other European station was performed to check the consistency of the datasets. Once the submitted data and corresponding flags were compliant and validated by ACTRIS, they were made available on Ebas, which is the ACTRIS open-source database. The 2020-2021 dataset presented here can therefore be found on the corresponding website under <https://ebas-data.nilu.no>.

Tableau III.1: List of mass-to-charge ratios measured, their corresponding name in this paper, possible fragmentation (Pagonis et al., 2019), reaction rate constants (Holzinger et al., 2019; Španěl et al., 2002; Zhao and Zhang, 2004; Lindinger et al., 1998), mean and standard deviation of measured sensitivities, mean detection limit (LOD) and mean uncertainty. Compounds in bold are the ones that underwent the quality control of ACTRIS.

mz	Compound(s)	Fragmentation	k rate (10 <sup>-9</sup> cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Mean calib factor (+/- sd) (ncps/ppb)	Mean LOD (ppt)	Mean error (%)
mz_31	Formaldehyde proxy		3.00		58	37
<b>mz_33</b>	<b>Methanol</b>		2.20	9 (+/- 2)	221	16
<b>mz_42</b>	<b>Acetonitrile</b>		4.74	17 (+/- 4)	9	16
<b>mz_45</b>	<b>Acetaldehyde</b>		3.03	16 (+/- 4)	47	18
mz_46	m46		2.10		54	33

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

mz_47	Ethanol + Formic acid		2.26		67	33
<b>mz_57</b>	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> + Propenal</b>		4.20	13 (+/- 5)	23	20
mz_58	Allylamine		3		6	69
<b>mz_59</b>	<b>Acetone</b>		3.25	18 (+/- 5)	17	14
mz_60	Trimethylamine	m/z 58 10%	2.40		11	34
mz_61	Acetic acid	m/z 43 40%	3.00		34	31
mz_63	DMS		3		20	41
<b>mz_69</b>	<b>Isoprene + Furan</b>	m/z 41 40%	1.85	5 (+/- 2)	37	21
<b>mz_71</b>	<b>MVK + MACR</b>		2.72	17 (+/- 3)	10	25
<b>mz_73</b>	<b>MEK</b>		3.25	14 (+/- 5)	14	19
mz_75	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>		2.80		16	33
<b>mz_79</b>	<b>Benzene</b>		1.97	7 (+/- 2)	21	19
mz_81	MT's fragments		2.04		8	33
mz_83	Methylfuran + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>		3		10	67
mz_85	Methylbutenone		4.60		9	36
mz_87	Butanedione + Methacrylic acid		1.85		40	36
<b>mz_93</b>	<b>Toluene</b>		2.12	6 (+/- 3)	24	20
mz_97	Furfural		3.90		11	35
mz_99	Furandione + Furfuryl alcohol		4.20		14	36
<b>mz_107</b>	<b>C8-aromatics</b>	m/z 79 < 10%	2.31	5 (+/- 3)	36	23
mz_111	Benzenediol		2.70		30	42
mz_121	C9-aromatics	m/z 93 < 10%	2.40		31	31
<b>mz_137</b>	<b>Monoterpenes</b>	m/z 81 50%	2.04	1 (+/- 0.5)	37	34
mz_139	Nopinone	<i>unknown</i>	3		24	73
mz_147	Dichlorobenzene	m/z 149	3	1 (+/- 1)	26	43
mz_151	Pinonaldehyde	<i>unknown</i>	2.40		46	48

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

Tableau III.2: Specific m/z with different attributed compound contributions per season

m/z	Compound names	Formula	Winter (%)	Spring (%)	Summer (%)	Autumn (%)	Year (%)
46	PAN fragments	NO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	84	81	NA	80	81
	Formamide	CH <sub>3</sub> NO	15	17	NA	18	17
	Dimethylamine	C <sub>2</sub> H <sub>7</sub> N	1	2	NA	2	2
47	Formic acid	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	42	92	94	61	82
	Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	58	8	6	39	18
57	Propenal	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	25	16	37	30	26
	Butene/HC fragments	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	75	84	63	70	74
69	Furan	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O	67	6	4	47	23
	Isoprene	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub>	33	94	96	53	77
83	Methylfuran	C <sub>5</sub> H <sub>6</sub> O	100	50	55	80	73
	Cyclohexene/HC fragments	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0	50	45	20	27
107	Benzaldehyde	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	0	45	34	3	19
	C8-Aromatics	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	100	55	66	97	81

### III.2.3. Volatile organic compounds phenomenology at SIRTA

#### III.2.3.1. Descriptive analysis

Levels and statistical variability of the measured VOC are shown in Figure III.3 for the two-year period. The compounds were grouped, depending on their nature, into 7 families: methanol + acetone, oxygenated, aromatics, non-aromatic hydrocarbons, nitrogen-containing, sulfur-containing and halogenated. Methanol and acetone were separated from the other oxygenated VOC due to their volume mixing ratio higher than other individual oxygenated compounds and for the sake of clarity in the next graphs. Note that S-containing and halogenated groups contain only dimethylsulfide and dichlorobenzene, respectively. Due to their low levels and noisy signals, they are not presented in the figures for the rest of the paper. The statistics (mean, median, 5<sup>th</sup>, 25<sup>th</sup>, 75<sup>th</sup> and 95<sup>th</sup> percentiles) for all m/z are given Tableau B.6.

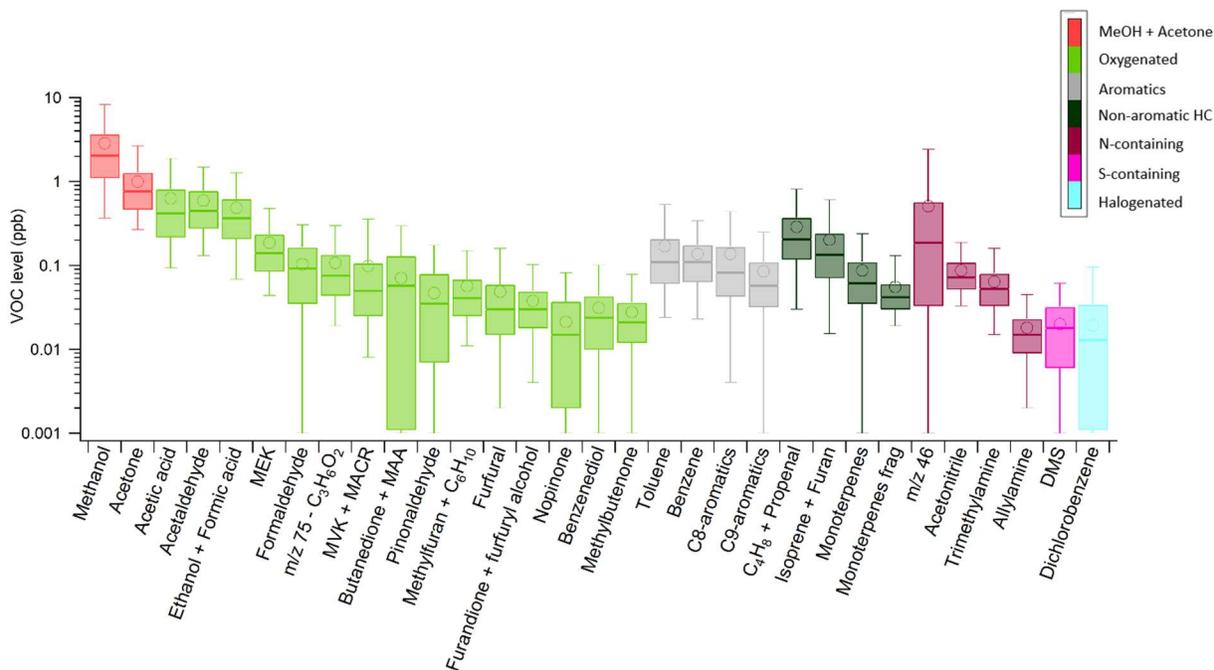


Figure III.3: Statistical distribution of VOC measurements during the two years period. Boxes represent 25th and 75th percentiles, the line is the median. Whiskers represent 5th and 95th percentiles and the circles represent the mean value

Methanol and acetone showed the highest levels with mean values above 1 ppb, as previously observed in the Paris region (Gros et al., 2011; Baudic et al., 2016; Languille et al., 2020). The group of oxygenated compounds presents a large variability of concentrations: acetic acid, acetaldehyde, and ethanol + formic acid have a mean concentration of around 0.5 ppb, while nopinone, benzenediol, and methylbutenone have a mean concentration of around 0.03 ppb. The levels of the different aromatic compounds and groups are very similar.

### III.2.3.2 Overview of VOC variability and influence of air mass origin

The time series over 2020 and 2021 of the VMR of VOCs per family are shown on Figure III.4. Methanol and acetone show a high variability, with cumulated levels up to 30 ppb in the summertime, while they are on average lower than 5 ppb in winter. Conversely, the other oxygenated compounds have similar levels throughout the year, as they come from both biogenic and wood burning sources. Aromatic compounds dramatically increase during pollution episodes, empirically defined here as a period of at least 3 successive days with a daily maximum value of aromatics > 1 ppb and at least one daily

mean value > 1ppb. These events especially occur in autumn/winter (11 events in autumn/winter vs 4 in spring/summer), due to lower temperatures, more active sources and a lower boundary layer (Baudic et al., 2016; Languille et al., 2020), inducing less dispersion of the pollutants. Nitrogen-containing compounds increase in Spring, most probably due to agricultural sources being important in this season, as is also seen for ammonium nitrate (Petit et al., 2015; Beekmann et al., 2015); but they also increase during some of the pollution events (i.e. at the end of January 2020), which could indicate other anthropogenic sources.

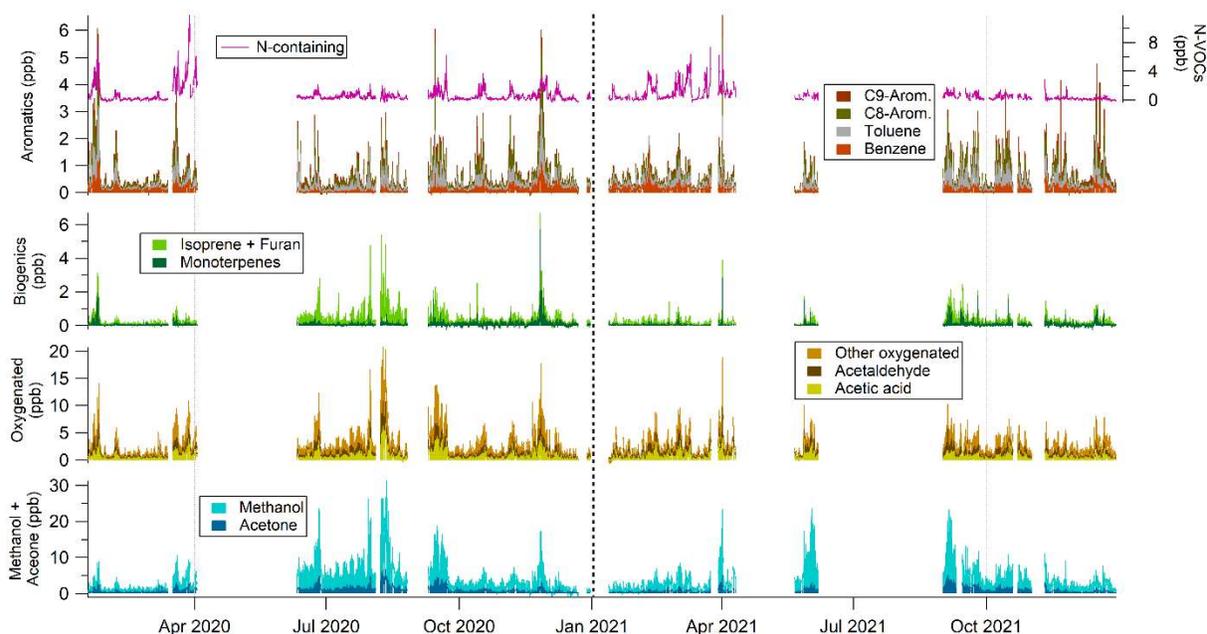


Figure III.4: Time series of cumulated concentrations of VOCs within the different families. The black dotted line marks the separation between 2020 and 2021 and the grey dotted lines mark every 3 months.

The influence of air mass origin was investigated to better understand the levels and variability of the VOCs. This was done using a cluster analysis from ZeFir (Petit et al., 2017), based on the HYSPLIT 120-hour back trajectories reaching SIRTAs calculated every 3 hours from January 2020 to December 2021. Only latitude and longitude have been taken into account for the clustering, as commonly performed in other studies (e.g., Petit et al., 2021). This analysis is not meant to provide thorough information on the geographical origins of the measured VOCs, but more on the impact of air mass origin on the levels and composition of VOCs.

In total, seven clusters were obtained (see Figure III.5 a below), corresponding to: continental air masses, an anticyclonic cluster, three oceanic air masses of which two were grouped into oceanic 1 and oceanic 2, and two air masses from the North (North 1 & 2).

Continental and North 1 are expected to be polluted air masses, due to their probability of passing over Paris and other dense urban areas in the Benelux, thus accumulating pollution along the way. The local anticyclonic cluster is also expected to be polluted, due to local sources and more stable meteorological conditions. On the other hand, both oceanic clusters and North 2 are expected to be clean, due to less anthropogenic sources. The oceanic air masses were dominant (44% in total), followed by northern air masses (22% in total), anticyclonic (21%) and the continental cluster (13%). Continental air masses and air masses from the North are more dominant in Spring (around 40%), while the oceanic 1 cluster is more occurrent in Winter (45%, Tableau B.7).

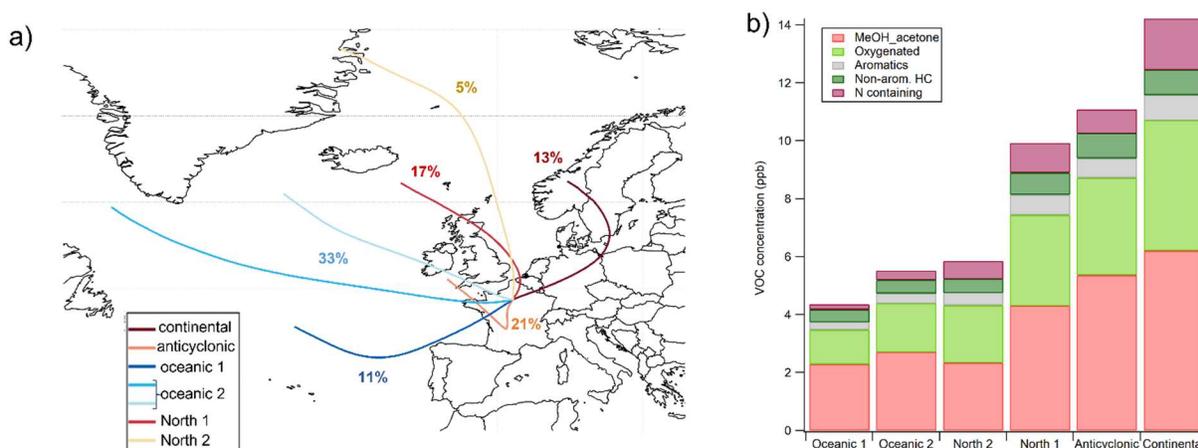


Figure III.5: a. Map of obtained air mass clusters for the period 2020-2021 (ZeFir) b. VOC level and composition per cluster.

The contribution to each cluster of the level of the VOC families is shown in Figure III.5 b. The mean VMR of each  $m/z$  for each cluster is given Tableau B.8. As expected, the most polluted clusters were continental, anticyclonic, and North 1 (Figure III.5 b). While oceanic air masses are the most frequent, they contribute the least to the VOC levels. There does not seem to be a real difference in the composition of the different clusters, however small changes can be seen. For instance, nitrogen-containing compounds are dominated by continental air masses (see Figure III.6), which could indicate agricultural sources located in that direction. Another possibility is the formation of alkylnitrates (including PAN) by atmospheric aging of hydrocarbons in the presence of NO, measured as  $\text{NO}_2^+$  fragment at  $m/z$  46 (Kastler and Ballschmiter, 1998; Müller et al., 2012). It should be noted that this fragment composes 31% of the N-containing class, and although we cannot rule out an instrumental bias, the  $R^2$  correlation of  $m/z$  46 and  $\text{NO}_3$  being equal to 0.83 suggest that this is an atmospheric signal. Aromatic VOCs contribute more to the northern air masses.

Non-aromatic hydrocarbons contribute more to the anticyclonic and oceanic 1 air masses, indicating local or regional sources, and/or short lifetime.

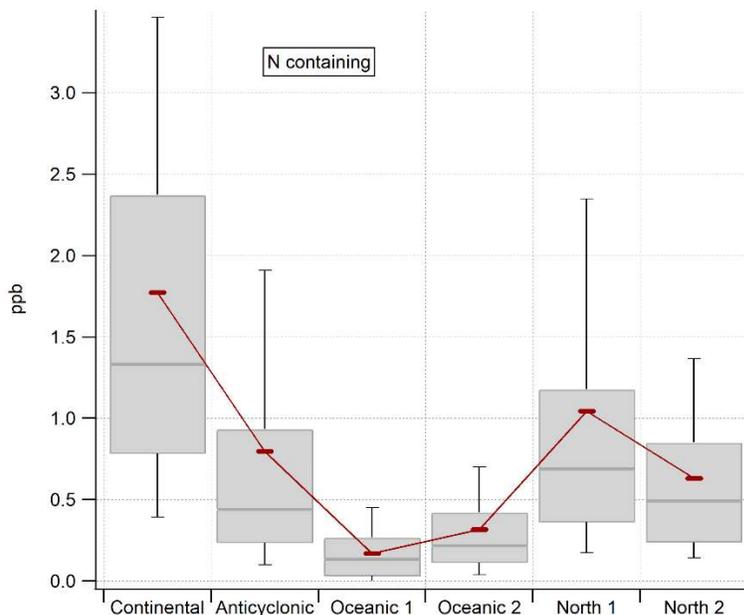


Figure III.6: Statistical distribution of N-containing compounds per air mass cluster. Boxes represent 25th and 75th percentiles, the line is the median. Whiskers represent 5th and 95th percentiles and the red dash represents the mean value.

### III.2.3.3 Seasonal and diurnal variability of the VOC

In this section, the seasonal variability of individual VOC is explored, these VOCs being from different families, having different sources, and presenting different variabilities. Figure III.7 presents the level and statistical variability per months of 2020 and 2021 of methanol, benzene, isoprene + furan, MVK+MACR, toluene and monoterpenes, as well as temperature, relative humidity and the mixed layer height (MLH).

In this region of the world, the ambient temperature increases from spring (MAM) to summer (JJA), then decreases in autumn (SON) until winter (DJF). The temperature in April and May 2020 was higher than in 2021 and similar to temperatures observed in June; spring 2020 was abnormally warm: the mean temperatures recorded in Paris showed an increase of 4.2°C in April 2020 and 1.6°C in May, compared to the 1981–2010 normal (infoclimat.fr, 11/04/2022). For the other months, the temperature was relatively similar between 2020 and 2021. The mixed layer height (MLH) increases from April to September and decreases during autumn and winter.

Methanol has a similar seasonal variability than the temperature, with higher levels in summertime due to the temperature-driven biogenic emissions and production of methanol by photooxidation of other species, a process more important in summer due to increased sunlight. Moreover, high levels of methanol in May 2021 despite the temperature being lower than in the summer months indicates that temperature is not the only parameter driving the emission and formation of methanol.

The sum of isoprene and furan also shows a great variability, with increased levels during summer (June to September), due to isoprene being widely emitted by biogenic sources when the temperature and solar radiation are highest. In the wintertime, non-negligible levels of  $m/z$  69 are explained by furan emitted from wood burning. MVK+MACR have very low levels during winter, but increase a lot in the summer months, due to their production through the rapid photo-oxidation of biogenic isoprene.

Benzene increases from September to April; due to more active sources in winter like residential wood burning (Languille et al., 2020) and less dispersion when the boundary layer is low, which is supported by wood burning tracers such as furfural and benzenediol showing the same tendency (see Figure B.8). Toluene does not display a seasonal pattern as strong as benzene, although it also has higher levels in autumn and winter. Its main source, traffic, is important all year long and the more stagnant conditions in autumn and winter induce pollutant accumulation.

Finally, monoterpenes, which are considered to be important biogenic compounds, are expected to have higher levels in summer (Jordan et al., 2009; Steinbrecher et al., 2009; Chen et al., 2020). Here, high levels of monoterpenes in summer are indeed observed, but they increase in autumn and winter. This suggests that monoterpenes could have anthropogenic sources in our study, especially in autumn and winter. Their relatively low levels in summer could also indicate their important reactivity with OH and O<sub>3</sub>, leading to possible formation of secondary organic aerosols (Yu et al., 1999; Larsen et al., 2000; Orlando et al., 2000; Mahilang et al., 2021). Moreover, a difference between 2020 and 2021 is observed for the months of September to December, which is barely seen for other VOCs. The seasonal cycle of monoterpenes resembles that of toluene and C8-aromatics (see Figure B.8), with high levels from September to June but also shows discrepancies resulting in unclear behaviour of monoterpenes. This is an interesting result to take into account for modelling.

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

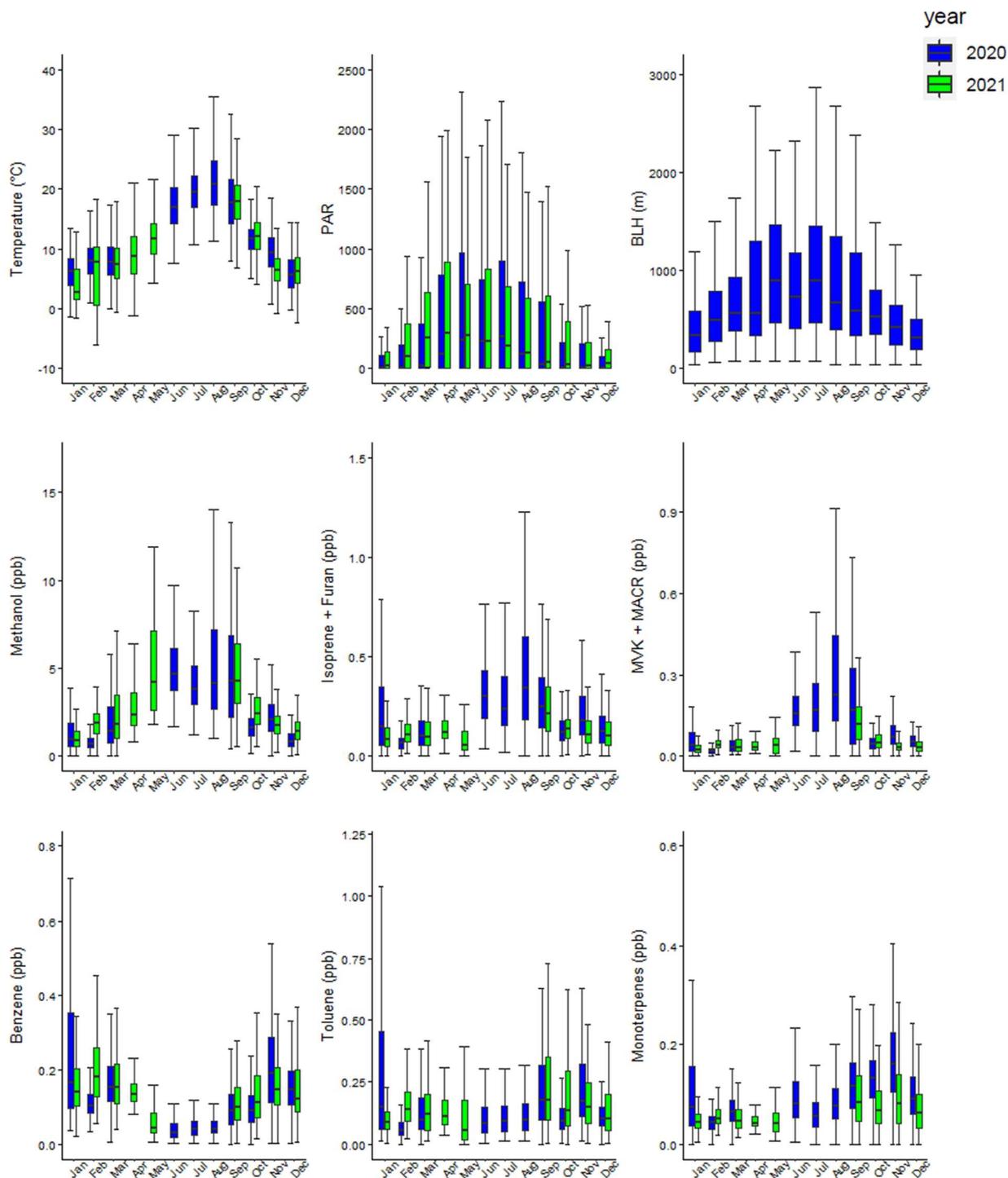


Figure III.7: Monthly distribution of VOC, temperature, photosynthetically active radiation (PAR, in  $\mu\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ), and boundary layer height for 2020 (blue) and 2021 (green). Boxes represent 25th and 75th percentiles, the line is the median. Whiskers represent 5th and 95th percentiles.

The investigation of the diurnal profiles of some specific compounds might also give indications on their sources and on processes governing their levels in the atmosphere.

Figure III.8 a represents the diurnal profile of aromatic compounds (toluene, C8- and C9-aromatics), markers for the traffic source, which peaks during the morning (5–8 AM UTC) and evening (3–8 PM UTC) rush hours. Their level stays high during the night due to the lower boundary layer. During the day, aromatic compounds decrease due to their dilution enhanced by the boundary layer dynamics and due to their fast reaction with OH and O<sub>3</sub>. The gaseous traffic markers correlate with each other, in the wintertime, with a R<sup>2</sup> of 0.6–0.8, and they correlate with the fossil fuel fraction of black carbon (BC<sub>ff</sub>) with a R<sup>2</sup> > 0.7 (see Tableau B.9).

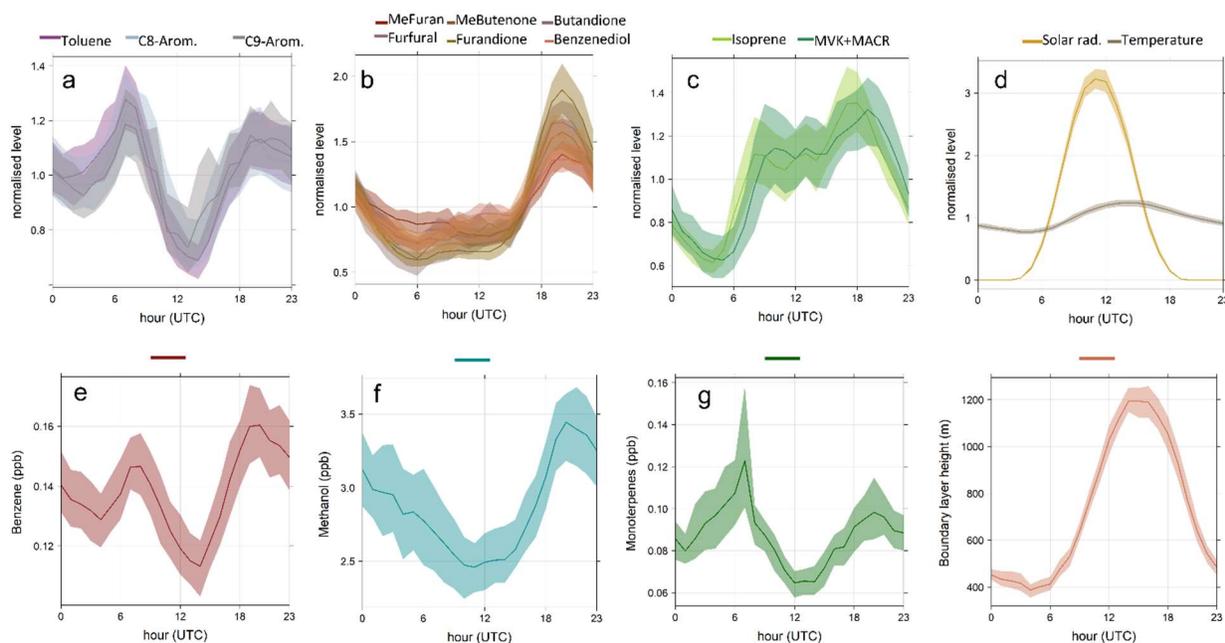


Figure III.8: Diurnal profiles for the whole studied period at SIRTa: a. VOC associated with a traffic pattern (toluene, C8-aromatics, C9-aromatics), b. VOC associated with a wood burning pattern (methylfuran, methylbutenone, butandione, furfural, furandione, benzenediol), c. Isoprene and its oxidation products (methyl vinyl ketone + methacroleine), d. Solar radiation and temperature, e. Benzene, f. Methanol, g. Monoterpenes, h. Boundary layer height (data only available in 2020). The line represents the mean and the shaded area corresponds to 95% confidence interval. Diurnal cycles a, b, c and d were normalised by the mean.

Figure III.8 b presents several compounds – methylfuran, methylbutenone, butanedione, furfural, furandione, benzenediol – markers for the wood burning source (Languille et al., 2020). Their diurnal cycle shows a peak in the evening (3–8 PM UTC), due to people coming home from work and using residential wood burning for heating. Unlike

the traffic markers, the wood burning-related VOCs decrease during the night, which could be explained by their reaction with  $\text{NO}_3$ , an important night-time oxidant, that leads to partitioning into the particle phase (Joo et al., 2019; Mayorga et al., 2021). Other compounds such as methanol, acetaldehyde, acetic acid, and furan were also highlighted as wood burning markers by Languille et al. (2020), but although this may be their main source in winter, their overall diurnal cycle displays a different pattern due to additional sources like vegetation or solvent use, throughout the year. The compounds highlighted here as wood burning markers correlate each with the wood burning fraction of black carbon ( $\text{BC}_{\text{wb}}$ ) during winter with a  $R^2$  of about 0.7, except for butanedione (see Tableau B.9).

On Figure III.8 c, the sum of isoprene and furan shows a more biogenic diurnal cycle because isoprene is dominant (77%, Tableau III.2), with an increasing level in the morning due to enhanced emission with higher temperature and solar radiation. Once the plateau is reached around 8 AM UTC, the balance between fresh emissions of isoprene and its removal by OH results in levels staying the same. A peak in the late afternoon (3–6 PM UTC) is observed, which could be explained by a shift in this balance due to lower OH concentration (Jordan et al., 2009). After 6 PM UTC, isoprene emissions drop rapidly due to lower temperature and solar radiation, so its level decreases. The diurnal profile of the sum of MVK and MACR (isoprene oxidation products) is very similar to the one of isoprene, although a shift of 1-1.5h between both m/z is observed (Verreyken et al., 2021), corresponding to the lifetime of isoprene in the presence of OH (Seinfeld and Pandis, 2006).

Figure III.8 e, f and g show the diurnal cycle of different compounds that have mixed sources. Benzene is emitted by both traffic and wood burning (Languille et al., 2020), its diurnal profile shows the typical double peak of traffic-like profiles, but its evening peak is higher, suggesting the influence of the wood burning source. Methanol is always present in important amounts and therefore its diurnal cycle is not marked by a particular source. However, a higher level during the night with respect to the day could indicate an impact of the boundary layer, less oxidation during the night than during daytime, and/or the influence of the wood burning source.

Monoterpenes are commonly considered to be mainly emitted by vegetation (Guenther et al., 1995), especially in summer. Figure III.8 g) shows that their diurnal cycle is not similar to that of other biogenic compounds at SIRTA. This could be explained by their different emission processes (Steinbrecher et al., 2009; Chen et al., 2020), or by a significant influence of anthropogenic sources, as already suggested in Figure III.7. In this study, monoterpenes have a traffic-like diurnal pattern, with morning and evening rush-

hour peaks, which could be explained by a traffic source, but more probably by mixed biogenic and anthropogenic sources. Previous studies in urban areas highlighted anthropogenic sources for monoterpenes such as wood burning, domestic solvent use and traffic (Hellén et al., 2012; McDonald et al., 2018; Panopoulou, 2020; Borbon et al, submitted). Panopoulou et al. (2020) notably estimated for Athens an anthropogenic fraction of alpha-pinene of 97% and 70% during winter and summer, respectively. In this study, we show that for the Paris region, the anthropogenic sources of terpenes are also significant. The decrease of monoterpenes during the day and at night can be partly due to their reaction with atmospheric oxidants (OH, O<sub>3</sub>, and NO<sub>3</sub>) that may lead to important formation of secondary organic aerosols (Mahilang et al., 2021).

These two years of VOC measurements gave information on the seasonal and diurnal variabilities of the different measured compounds, as well as the influence of meteorology and air mass origin on their levels. The measurement period comprises two Covid19-induced lockdowns in Spring and Autumn–Winter 2020, during which the decrease of human activity and change in human behaviour might impact the levels and variability of VOCs. In the next section, these periods will be investigated.

#### **III.2.3.4 Covid-19 lockdowns**

To reduce the spread of the coronavirus, a strong lockdown was established in France from March 17<sup>th</sup> to May 10<sup>th</sup> 2020 included, during which all “non-essential” activities and industries were shut down with a stay-at-home obligation. A second lockdown was established in France from October 30<sup>th</sup> to December 15<sup>th</sup>, where going to work was possible but restricted and a curfew was set up in the evening and on the weekends.

The Spring lockdown period corresponded to the occurrence of unusually high temperatures and sunny days, compared to normal conditions over Europe (Barré et al., 2020). Therefore, to quantify a change in pollutants’ levels due to the lockdown, the meteorology should be considered (Gkatzelis et al., 2021). At the SIRTAsite, such a study was done on PM<sub>1</sub>, BC, NO<sub>x</sub>, and O<sub>3</sub>, thanks to the long dataset available (Petit et al., 2021). This cannot be done for VOCs due to the shortness of the reference and lockdown periods covered by our PTR-MS measurements. Instead, meteorological conditions and air mass origin during this event were studied, as well as the diurnal cycle of some key VOCs before and during the lockdown.

Figure III.9 shows the temperature, wind speed and direction, VOC concentrations, and PM<sub>1</sub> composition and concentrations during the month of March 2020. The wind origin

and speed occurrences were plotted as wind roses for the first and last two weeks of March (respectively before and during the lockdown).

The levels of all groups of VOCs, as well as particulate components, increased suddenly at the start of the lockdown, compared to the period before. There was a drastic change in the wind direction: in the first two weeks of March, wind was coming from the south-west, bringing clean oceanic air masses; while during the last two weeks of March, wind was coming from the north-east, bringing polluted continental and Parisian air masses. This, together with meteorological conditions favouring the accumulation of pollutants (relatively steady winds with a wind speed on average of  $3.8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , dry conditions with a mean relative humidity of 55%), may explain the increased pollutant levels. Oxygenated and nitrogen-containing VOCs, as well as methanol + acetone increase significantly at the start of the lockdown, especially N-containing compounds on March 28<sup>th</sup>. On this day, an important increase in particulate nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) is observed, which was allocated to advected continental pollution (Petit et al., 2021).

Given the difference in the meteorological conditions before and during the lockdown, a quantitative study of the impact of the lockdown on the VOCs cannot be done; however, the diurnal cycle of markers for specific sources in winter were investigated before and during the lockdown. In addition, the diurnal cycles for the second lockdown were also studied.

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

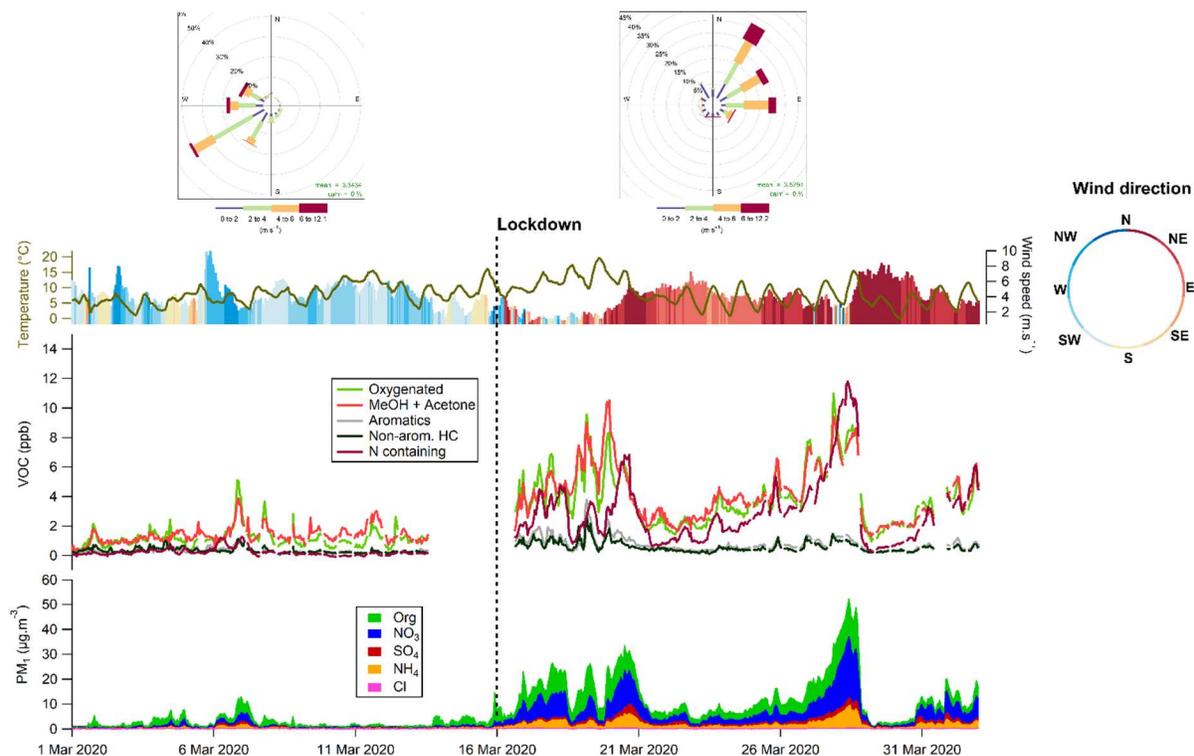


Figure III.9: Time series of VOC, non-refractory submicronic particulate matter (NR-PM<sub>1</sub>), temperature, wind speed and direction during the month of March 2020. The black dotted line marks the start of the Covid19-induced lockdown in France. The frequency of counts by wind direction are represented as wind roses before (1–13 March) and during (16–31 March) the lockdown are represented on the top left- and right-hand panels, respectively.

Figure III.10 shows the diurnal profiles of markers for the traffic and wood burning sources for a non-lockdown period with typical background conditions (1–13 March 2020), for periods during the Spring (17–31 March 2020), and Autumn (30 October–15 December 2020) lockdowns. These profiles are normalised by the mean value, because the periods are not under the same air masses and are not intended to be compared on a quantitative basis. The diurnal cycles of toluene, NO<sub>2</sub>, and the fossil fuel fraction of black carbon (BC<sub>ff</sub>) before the lockdown show typical traffic profiles with morning and evening rush hour peaks. During the Spring lockdown, the diurnal cycles of these compounds changed, especially for BC<sub>ff</sub>, which does not present a double peak profile anymore. This could be due to an important decrease of the traffic source during the lockdown, as a consequence of the strong restrictions on the population (Lamprecht et al., 2021). However, during the second lockdown, the diurnal profiles are more similar to the non-lockdown period than the first lockdown period. This could be explained by the weaker restrictions for the Autumn lockdown, resulting in more people going to work.

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

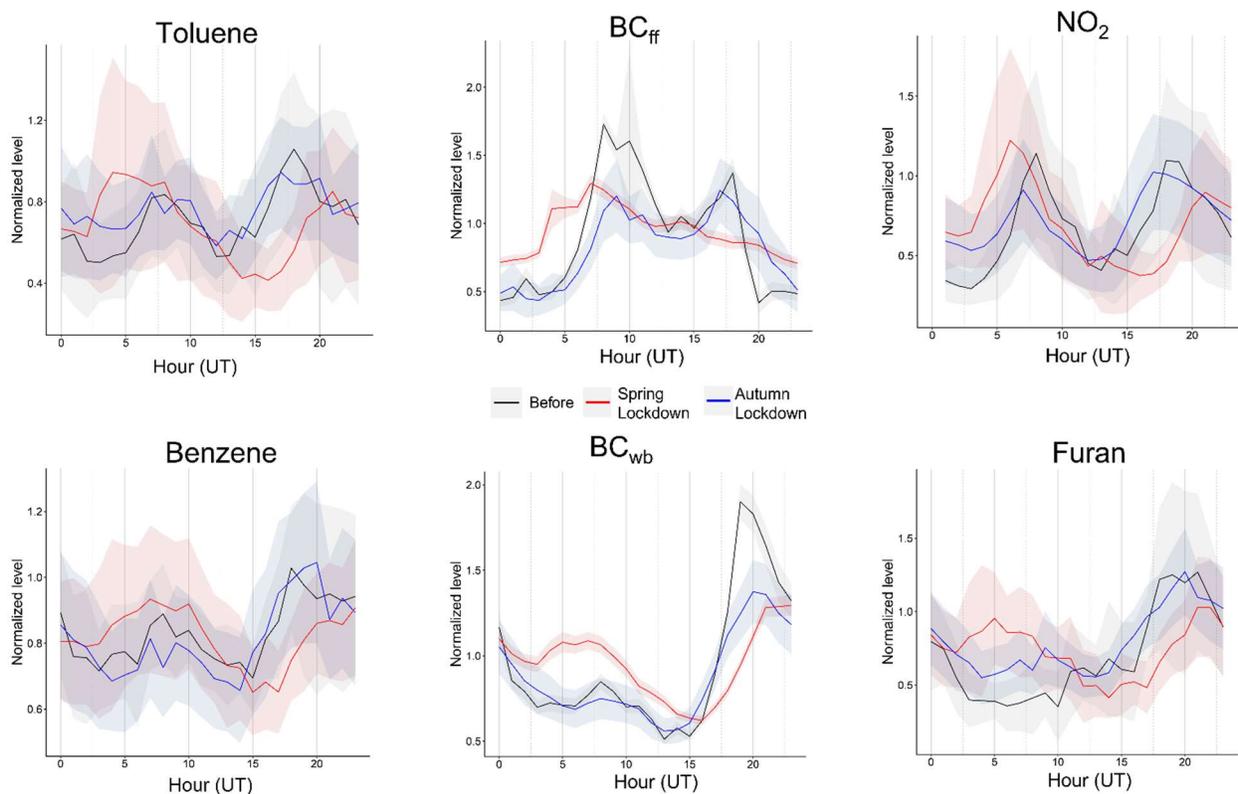


Figure III.10: Diurnal cycles markers for the traffic source (toluene, BC<sub>ff</sub>, NO<sub>2</sub>) and for the wood burning source (benzene, BC<sub>wb</sub>, furan) before (in black, 1–13 March) and during (in red, 16–31 March) the Spring lockdown, and during the Autumn lockdown (in blue, 30 October–15 December). The line represents the mean and the shaded area corresponds to 95% confidence interval. All diurnal cycles were normalised by the mean.

Figure III.10 shows that, during the non-lockdown period, the diurnal profiles of benzene, furan, and the wood burning fraction of black carbon (BC<sub>wb</sub>), are typical for the wood burning source (see Figure III.8), and the additional small peak in the morning observed on the profile of benzene indicates that part of the emissions are from the traffic source. During the Spring lockdown, an additional peak appears in the morning for furan and BC<sub>wb</sub>, and the morning peak of benzene is more pronounced. This could be due to people's presence at home during the day and their use of the fireplace in the morning, because it was still cold at the end of March (mean temperature of 8.1°C). During the second lockdown, as observed for the traffic markers, the diurnal cycles of the wood burning markers resemble more those of the non-lockdown period than of the first lockdown, due to less strict regulations.

The investigation of the diurnal cycle's change during the Spring lockdown reflected the change in human activities on the pollutants in the atmosphere. The additional peak

in the morning of the wood burning markers could have an impact on secondary pollution formation, the study of which is beyond the scope of this paper.

### III.2.3.5. Comparison with Paris centre

The data obtained at the suburban SIRTA station were compared with data from the regional network for air quality monitoring of the Greater Paris area (Airparif) recorded in the centre of Paris for 2020 and 2021. VOC measurements operated by Airparif were performed at the Paris 1<sup>er</sup> Les Halles station. Located at around 22 km to the northeast from SIRTA (Figure B.9), this station is considered as an urban background site and representative of the average public exposure to pollution levels in the Parisian conurbation. At this station, an automated gas chromatograph equipped with a thermo-desorption and a flame ionization detector (TD-GC-FID) is used to continuously measure C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> non-methane hydrocarbons in ambient air (Baudic et al., 2016).

At the SIRTA station, 61% of PTR-MS data is available over the 2020-2021 period, while at Les Halles station, 84% of the data is available for this period, except for benzene for which there are no data from April 2020 to January 2021. Both stations provide, with their own monitoring techniques, measurements of isoprene, benzene, and toluene; for the Paris dataset, ethylbenzene and xylenes were summed to compare with C<sub>8</sub>-aromatic VOC from SIRTA, and trimethylbenzenes were summed as C<sub>9</sub>-aromatics. The PTR-MS at SIRTA measures m/z 69, which contains 77% of isoprene on average over the whole year (Tableau III.3) and 96% of isoprene in summer (as reminder, the remaining fraction of m/z has been attributed to furan). Tableau III.3 presents the average volume mixing ratios (VMR) as well as standard deviation for these compounds at both sites for 2020-2021 as well as for summer 2020 for isoprene.

Tableau III.3: Mean ( $\pm$  standard deviation) ppb values for isoprene, benzene, toluene, C<sub>8</sub>- and C<sub>9</sub>-aromatics for SIRTA and Paris sites (2020-2021) and for isoprene in summer 2020.

	Isoprene summer 2020 (ppb)	Isoprene (+Furan) (ppb)	Benzene (ppb)	Toluene (ppb)	C <sub>8</sub> -aromatics (ppb)	C <sub>9</sub> -aromatics (ppb)
SIRTA (PTR-MS)	0.42 ( $\pm$ 0.44)	0.20 ( $\pm$ 0.26)	0.14 ( $\pm$ 0.12)	0.17 ( $\pm$ 0.19)	0.14 ( $\pm$ 0.18)	0.09 ( $\pm$ 0.11)
Paris centre (GC-FID)	0.30 ( $\pm$ 0.27)	0.15 ( $\pm$ 0.19)	0.15 ( $\pm$ 0.12)	0.39 ( $\pm$ 0.51)	0.35 ( $\pm$ 0.42)	0.14 ( $\pm$ 0.16)

The average level of isoprene is slightly higher at SIRTA than Paris centre, for the whole period and in summer, suggesting more biogenic sources at the suburban site than the urban one. Benzene levels are similar on both sites, which could be due to its main source, wood burning, being relatively homogeneous in the Paris region (Bressi et al., 2013; Languille et al., 2020), and to its longer lifetime than the other compounds (9 days for benzene vs. 2 days for toluene; Atkinson, 2000). Levels of toluene and C8-aromatics are more than twice as high in Paris city centre than at SIRTA, due to the important traffic source in the centre of Paris. C9-aromatics are also higher in Paris city centre than at SIRTA for this reason.

Figure III.11 presents the monthly distribution of isoprene (+ furan), benzene, and toluene for 2020 and 2021 for both stations. Throughout the year, isoprene + furan at SIRTA is higher than isoprene in Paris. In winter, this small difference can be explained by furan emitted by the wood burning source, but in summer  $m/z$  69 is almost only isoprene (Tableau III.2), confirming that there are more biogenic sources around SIRTA than in Paris. Benzene shows similar levels in both stations from January to April, then decreases at SIRTA in spring due to the decrease in the wood burning source, while it remains relatively high in Paris due to the more important traffic source. In autumn and winter, the levels at both sites are again similar except for December, where they are significantly higher in Paris centre. We note that for this specific month, only 15 % of the data over both years is available in Paris centre (vs. 87% for SIRTA), and this data corresponds to the highest obtained values, and therefore not completely representative of the whole December month. Toluene is significantly higher in Paris centre than SIRTA all year long due to more traffic in the centre of Paris, and increases in winter and autumn with the emissions and more stagnant atmospheric conditions (lower boundary layer, Figure III.7).

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

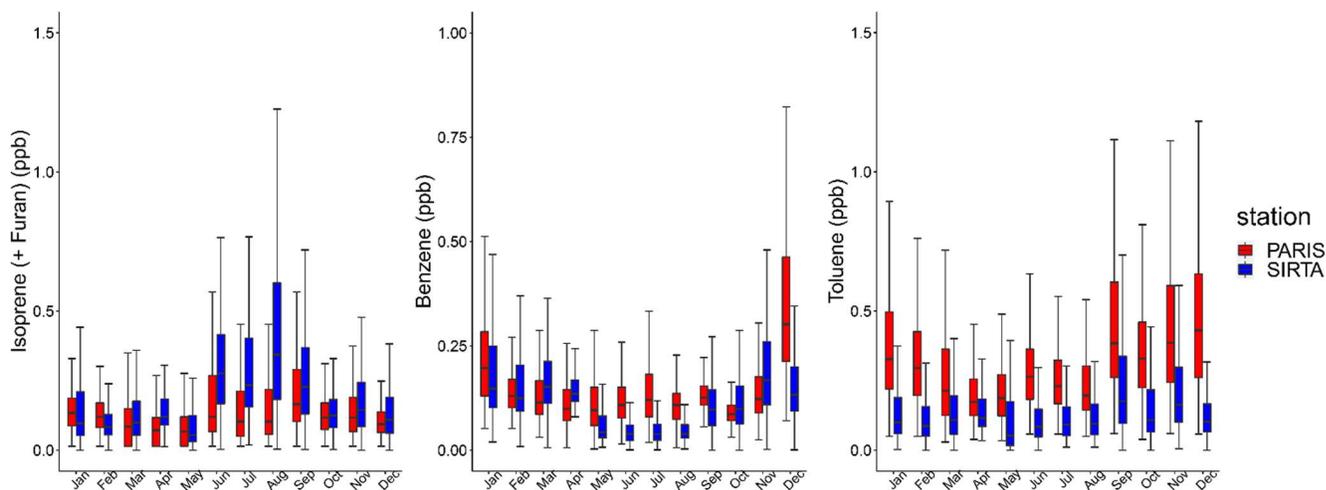


Figure III.11: Monthly distributions of isoprene (+ furan), benzene, and toluene at both SIRTA and Paris centre sites (2020 and 2021)

For a more in-depth comparison, the dataset was separated according to the air mass clusters determined in Section III.2.3.2 and presented on Figure III.5. For simplicity, oceanic 1 and 2 clusters were grouped as oceanic, and North 1 and North 2 were grouped as North. The statistical distribution of the data for isoprene, benzene, and toluene from both stations for the anticyclonic, continental, oceanic, and North air mass clusters are given on Figure B.10. For benzene, the highest VMRs are obtained for continental air masses for SIRTA and for both continental and anticyclonic air masses for Paris centre; for toluene, the same is observed for SIRTA, but for Paris centre the highest levels are obtained for the anticyclonic cluster. This indicates more transported/regional origins for these compounds at SIRTA, and more local sources in the centre of Paris.

Figure III.12 presents the diel cycles per air mass cluster for isoprene, benzene, and toluene for the SIRTA and Paris sites.

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

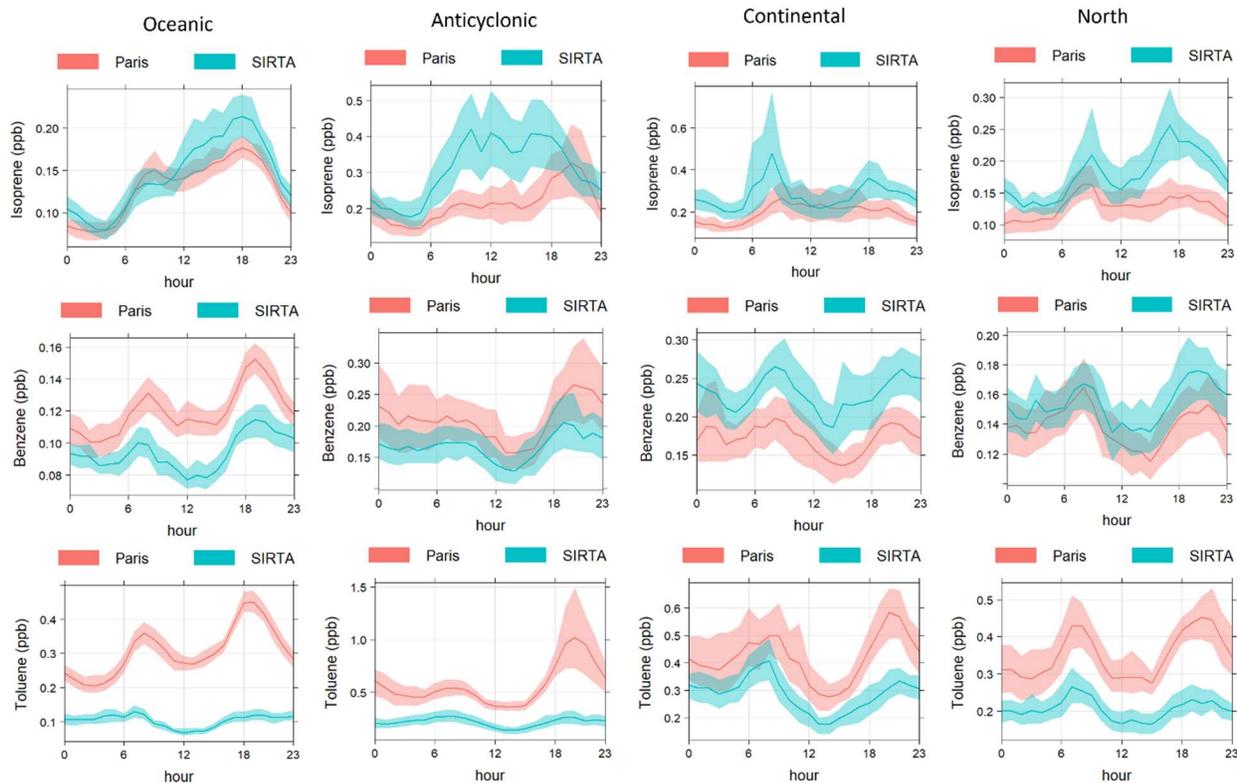


Figure III.12: Diel cycles of isoprene, benzene, and toluene at Sirta and in the centre of Paris depending on the oceanic, North, anticyclonic, and continental air masses. The line represents the mean value, while the shaded area delimits the 95% confidence interval in the mean. Hours are in UTC.

Under oceanic air masses, the diel cycle of isoprene is similar between both stations and is specific of the biogenic source with an important increase during the day (Figure III.8). This indicates that this compound is not (or very little) influenced by anthropogenic sources for these air masses. The diel cycle for anticyclonic air masses is quite different between both stations, with an increase of isoprene during the day for Sirta indicating an influence of local biogenic sources; while in the centre of Paris, the “biogenic” increase is smaller, but a peak in the evening is observed, pointing to a potential influence of anthropogenic (road traffic, wood burning) sources. The traffic source for isoprene was previously observed in Paris (Borbon et al., 2013; Baudic et al., 2016), while a wood burning source for this compound would probably also be visible on the Sirta plot, but no increase is observed at the same time.

Under continental and North air masses, the diel cycle for isoprene at Sirta presents morning and evening peaks that could be associated with traffic rush hour from roads nearby (Figure B.9). The North air masses are also transporting pollution from Paris to Sirta. The diel profile of the continental cluster for Paris rather points to a local biogenic

origin. Finally, for air masses from the North, the diel profile for Paris shows an increase in the morning, probably associated with the traffic source.

For benzene, the diel profiles are rather similar in terms of shape and level, in relation with its spatial homogeneity at the regional scale, as discussed above. In particular, under anticyclonic conditions, this cycle shows an increase in the evening without a clear increase in the morning, pointing to wood burning for residential heating as its major source. However, the shape of the profiles obtained for the other air mass clusters, with an additional morning peak, also points to a traffic source. In addition, the levels are a little higher under oceanic conditions for Paris with respect to SIRTA, and a little higher under continental conditions for SIRTA compared to Paris. This could indicate that part of benzene (i.e., from traffic) is local in Paris centre while it is transported for the SIRTA site. As expected, we note that when SIRTA is upwind from Paris (i.e., under oceanic and anticyclonic clusters), its levels of benzene are lower than in Paris. On the other hand, when SIRTA is downwind from Paris (i.e., under continental and North air masses), the levels of benzene are higher than in Paris.

For toluene, when Paris is swept by oceanic air masses, the diel cycle in the city centre shows morning and evening increases during the rush hour peaks due to local road traffic (Gros et al., 2011; Gaimoz et al., 2011; Baudic et al., 2016), which is also observed on the profiles for C<sub>8</sub>- and C<sub>9</sub>-aromatics (Figure B.11). However, at SIRTA the air mass remains clean due to little or no source in that direction (Figure B.9), the diel cycle is clearly lower than that of Paris (mean level < 0.2 ppb) and seems to represent only the atmospheric dynamics. For anticyclonic, continental, and North clusters, the levels of toluene remain higher in Paris city centre than at SIRTA, because of the proximity and density of the emission sources. The shape of these diel profiles points to a traffic source at both stations.

For the anticyclonic air mass cluster in Paris centre, the evening peak is (much) more important than the morning one. This particularly high peak observed under these conditions could be explained by important local traffic and/or wood burning sources, and intensified with boundary layer height decrease, temperature inversion, and lower wind speed that are typical for this regime. This is confirmed by the diel cycles of C<sub>8</sub>- and C<sub>9</sub>-aromatics, presented on Figure B.11 that have a similar shape for these air masses. Moreover, benzene and isoprene also show an increase in the evening for the anticyclonic cluster, although not as important as for the other compounds.

For C8-aromatic compounds, the diel cycles are very similar to those of toluene (Figure B.11), so similar conclusions can be drawn. Finally, levels of C9-aromatics are similar at both stations for the continental and North clusters.

#### III.2.4. Data availability

The dataset containing the volume mixing ratios (VMR, in ppb) for all measured mass-to-charge ratios are available on the IPSL Data Catalog (<https://data.ipsl.fr/catalog/srv/eng/catalog.search#/home>) under <https://doi.org/10.14768/f8c46735-e6c3-45e2-8f6f-26c6d67c4723> (Simon et al, 2022). For compounds that were quality assured by ACTRIS, flags are also given in this dataset, please refer to Section III.2.2.4.a and to the associated read-me file. For the figures in the present paper, the data flagged "local contamination/local event" were not considered.

The dataset for the compounds that were quality assured by ACTRIS is also available on the EBAS database (<https://ebas.nilu.no/>); containing the VMR (in ppt), the uncertainties (precision and accuracy, in ppt) and flags, giving indications on the state of the data. The flag references are the same for both datasets.

#### III.2.5 Conclusions

In this paper, we provide the first long-term VOC dataset obtained using PTR-MS measurements at a suburban site in Europe. This two-year dataset contains 31 mass-to-charge ratios ( $m/z$ ) corresponding to 30+ compounds of interest for atmospheric chemistry research, identified thanks to additional PTR-ToF-MS measurements. Because long-term PTR-MS measurements are still scarce worldwide, we adapted existing recommendations in order to meet the inherent requirements of pluri-annual observations. Data have been carefully inspected following quality control and quality assurance procedures, resulting in a robust dataset. Since long-term PTR-MS measurements are likely to be implemented in a growing number of stations (especially within ACTRIS), harmonized protocols and guidelines are much needed in order to ensure the comparability of the data.

The analysis of the dataset conducted here enabled to highlight the specificities of VOCs in a suburban environment. Local sources such as traffic, wood burning, and biogenic sources are marked on the compounds' diurnal cycle.

The VOC levels are driven here by their sources, meteorological conditions and air mass origin. This was investigated through the seasonal and diurnal variabilities. Our findings notably confirm the increase of aromatics and oxygenated compounds in wintertime, due to additional wood burning source and boundary layer dynamics. On the other hand, oxygenated and biogenic VOCs were higher in summer due to increased temperature and solar radiation. Furthermore, a novel finding of the present study concerns the monoterpenes: their main source in a suburban area is supposedly biogenic, in this study their seasonal and diurnal variabilities brought out potential anthropogenic sources.

Investigation of the VOCs' geographic origins indicated that the more polluted air masses were the continental and North 1 (that both go through industrial areas and big cities, including Paris), and anticyclonic, highlighting the importance of local sources for short-life components like the VOCs. An interesting result here was the nitrogen-containing compounds, mainly  $m/z$  46, brought to the station mostly by continental air masses, suggesting long-range transport. On an interannual basis, the increase or decrease of the VOC levels could be due to variability in the occurrence of oceanic vs continental air masses and not just the long-term tendency. For trend analysis of VOCs at SIRTA station, it is thus necessary to consider the air masses and to do this trend analysis per cluster.

The investigation of the Covid19-induced lockdown in Spring emphasized the importance of meteorological conditions on the VOC levels. Diurnal cycles of compounds markers for anthropogenic sources before and during the lockdown showed a change in the compounds' behaviour, reflecting the change in human activities in this particular period. Finally, a comparison with gas chromatography data acquired in the centre of Paris shows relatively homogeneous levels in the region for benzene, while toluene is higher in the city centre, due to the important local traffic source, and isoprene is higher at SIRTA due to the surrounding biogenic sources.

This dataset will be used in a source apportionment study, in relation with organic aerosols, to better understand sources and processes driving organic pollution. This dataset is available for modelling studies and can be used for emission inventories.

### III.3. Représentativité locale et régionale des COV

Les données obtenues au SIRTA ont été mises en perspective avec les données fournies par Airparif pour une station située aux Halles dans le centre de Paris pour l'année 2020. Cette station de fond urbain est située à 22 km du SIRTA (Figure III.13).

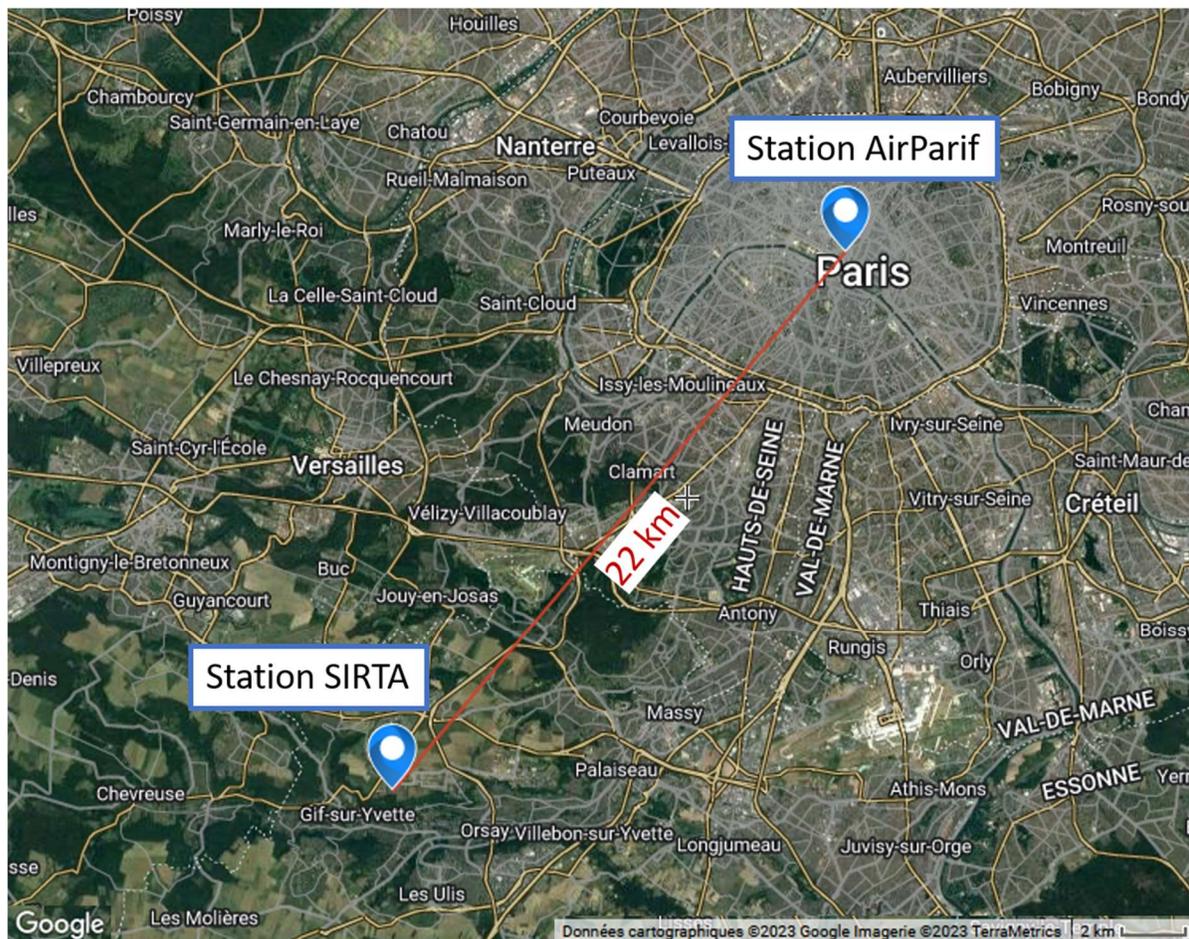


Figure III.13: Carte de localisation de la station Airparif des Halles par rapport au SIRTA

A la station de Paris centre, les COV sont mesurés par chromatographie en phase gazeuse, ce qui permet de quantifier l'isoprène spécifiquement (et non la somme isoprène + furane comme c'est le cas avec le PTR-MS), ainsi que de séparer les xylènes et triméthylbenzènes. Cependant, la GC utilisée ne permet pas de quantifier les composés oxygénés. Pour la comparaison SIRTA-Paris centre, les données GC de l'éthylbenzène et des xylènes ont été sommées en aromatiques en C8 et les triméthylbenzènes correspondent aux aromatiques en C9. A noter que d'autres composés peuvent contribuer à ces groupes pour le SIRTA.

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

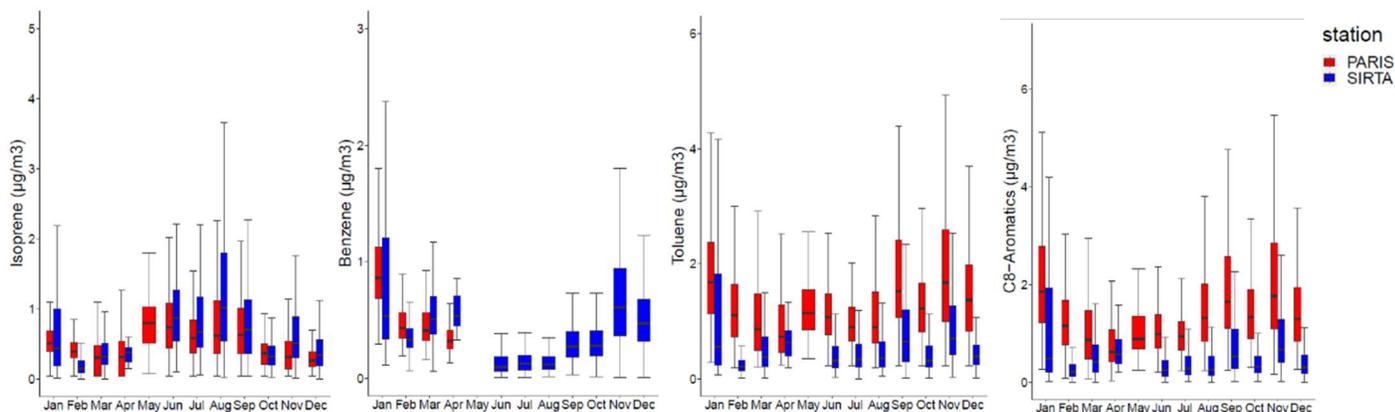


Figure III.14: Distribution par mois de l'isoprène, benzène, toluène et ces aromatiques en C8 au SIRTA et à la station Airparif des Halles en 2020

La variabilité annuelle pour 2020 des COV (isoprène, benzène, toluène et aromatiques en C8) est présentée pour les deux stations sur la Figure III.14. Les niveaux d'isoprène sont proches entre les deux sites, avec des niveaux un peu plus élevés pour le SIRTA que Paris centre, ce qui peut être expliqué en été par davantage de sources biogéniques à l'extérieur de Paris (dus à davantage de végétation), tandis qu'en hiver cette différence peut être due au fait que le PTR-MS du SIRTA mesure également le furane, qui augmente en cette période en raison de la source chauffage au bois. Les niveaux de benzène sont également relativement similaires, pour les mois où des données sont disponibles pour les deux stations, comme cela avait été mis en évidence en hiver 2016-2017 (Languille et al., 2020). En revanche, les niveaux de composés plutôt émis par la source trafic (toluène, aromatiques en C8) sont clairement supérieurs à Paris centre par rapport au SIRTA, et ce tout au long de l'année. Cela peut être expliqué par une source trafic plus proche et plus importante au centre de Paris qu'au SIRTA, alors que le chauffage au bois (contribuant aux concentrations de benzène) est plus homogène en Ile-de-France (Languille et al., 2020), ainsi qu'en raison de la durée de vie du benzène (9.4 jours) plus longue que celles du toluène (1.9 jours) et du *m*-xylène (5.9 heures).

Les cycles diurnes par masses d'air, séparées par la méthode des clusters décrite dans l'article en première partie et dont les résultats sont rappelés sur la Figure III.15, ont également été comparés pour les deux stations (Figure III.16) pour l'isoprène et le toluène.

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

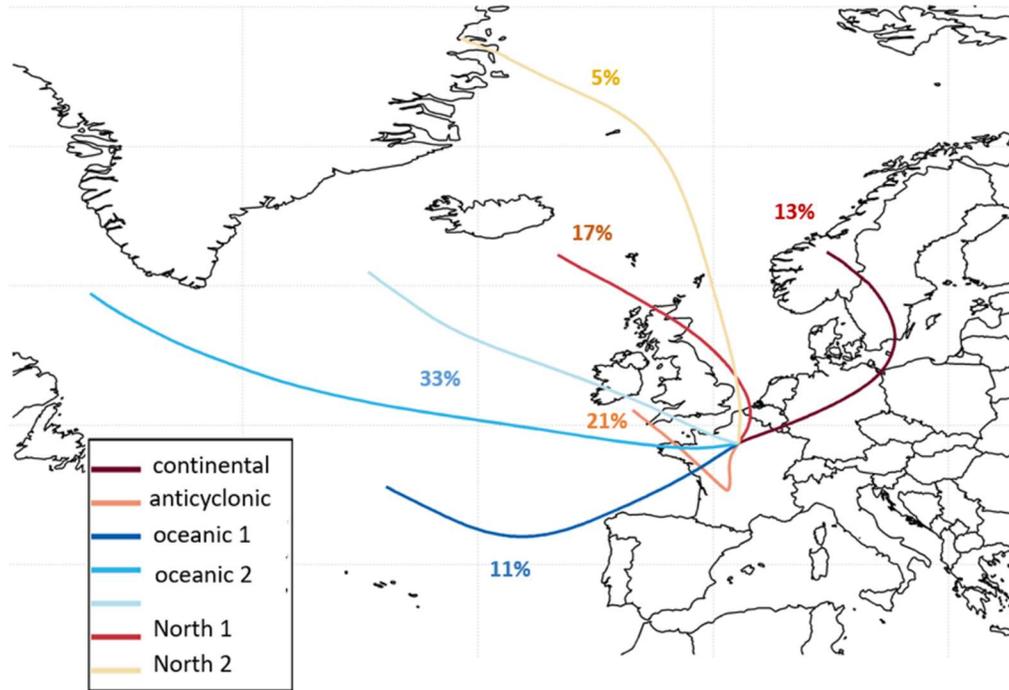


Figure III.15: Carte et proportion des clusters de masses d'air obtenues pour la période 2020-2021

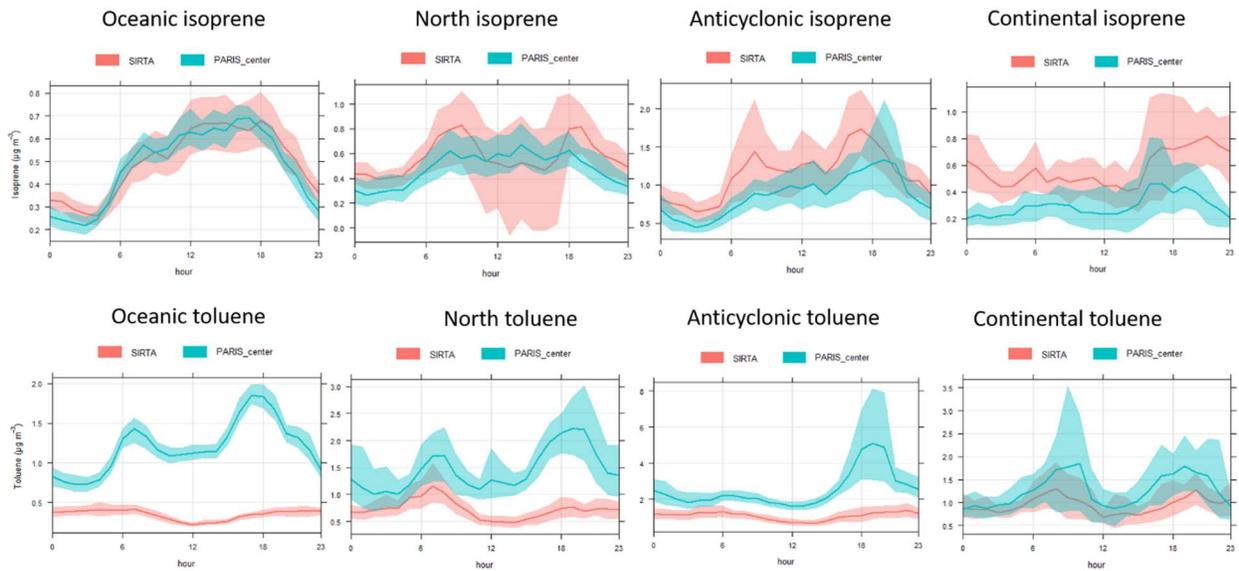


Figure III.16: Cycles journaliers de l'isoprène et du toluène au Sirta et à Paris centre selon les masses d'air océanique, du Nord, anticyclonique et continentales

En masse d'air océanique, le cycle diurne de l'isoprène est très similaire entre les deux stations et spécifique de la source biogénique, indiquant que ce composé n'est pas (ou peu) influencé par des sources anthropiques lorsque la masse d'air provient de cette direction. En revanche, pour les autres masses d'air, une potentielle influence de sources anthropiques est notable, reconnaissable avec des pics le matin et le soir. Pour les masses d'air anticyclonique (c'est-à-dire locales) et venant du Nord, un petit décalage temporel des augmentations (le matin et en fin d'après-midi) est observé entre les deux sites, pouvant indiquer une source biogénique plus proche pour le SIRTA. Enfin, le cycle diurne de l'isoprène pour la masse d'air continentale est plus bruité, avec seulement une augmentation le soir, indiquant une potentielle influence anthropique mais pas de source précise et peu de transport de ce composé en raison de sa faible durée de vie.

Pour le toluène, la masse d'air océanique arrive propre à Paris et le cycle diurne observé pour Paris centre, augmentant aux heures de pointe, représente les sources locales du trafic (Gros et al., 2011). En revanche, au SIRTA, le cycle diurne, bien plus bas qu'à Paris, ne semble représenter que la dynamique atmosphérique, avec une diminution la journée et une augmentation le soir, liées à la hauteur de la couche limite. Pour les masses d'air anticyclonique et venant du Nord, les niveaux de toluène restent supérieurs à Paris centre par rapport au SIRTA, en raison de la proximité à la source et à davantage d'accumulation en centre-ville qu'en zone périurbaine. Pour ces deux régimes, le cycle diurne au SIRTA montre un pic plus important le matin, tandis que pour celui de Paris centre, le pic du soir est (beaucoup) plus élevé que celui du matin. Le pic particulièrement élevé le soir pour les masses d'air anticyclonique pourrait indiquer une source locale importante ; en effet, les cycles des aromatiques en C8 et C9 ont une forme similaire (Figure B.12), tandis que le cycle du benzène ne présente pas ce pic aussi lisse (Figure B.12), suggérant qu'il n'est pas expliqué par les conditions météorologiques. Enfin, pour les masses d'air continentales, les niveaux entre les stations ainsi que les formes des cycles sont plus similaires, en accord avec le transport des composés par ces masses d'air.

Les données obtenues au SIRTA (Gif-sur-Yvette, GIF) ont également été comparées avec celles d'une station ACTRIS rurale, Beromünster (BRM, Suisse). La localisation de ce site et sa distance avec le SIRTA sont indiquées Figure III.17 ci-dessous.

### III. Caractérisation des COV en Ile-de-France

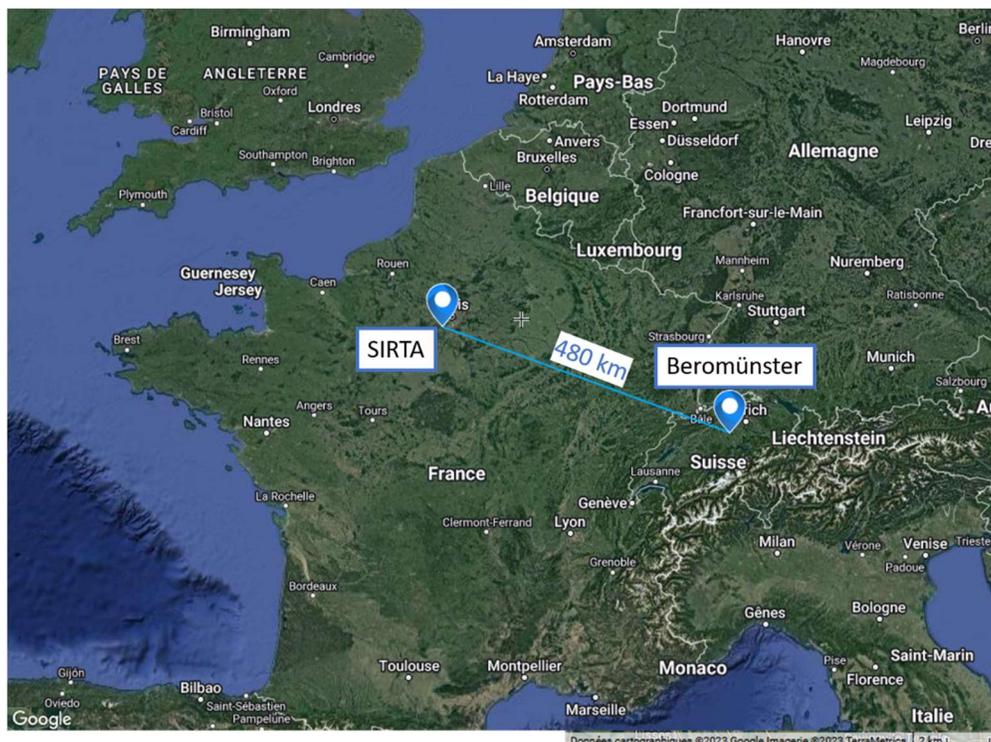


Figure III.17: Carte de localisation de la station Beromünster par rapport au SIRTA

La Figure III.18 présente la variabilité sur un épisode (25 mai au 7 juin 2021) du toluène, du benzène, du méthanol et de l'acétone au SIRTA et à Beromünster, de manière à comparer leurs niveaux de fond. L'origine des masses d'air a été évaluée pour les journées du 29 mai et du 1<sup>er</sup> juin 2021 pour les deux stations et est également indiquée sur les cartes de la figure.

Durant cet épisode de quelques jours, les masses d'air arrivant aux stations à Gif-sur-Yvette et à Beromünster ont la même origine géographique, comme il est possible de voir pour les journées du 29 mai et du 1<sup>er</sup> juin 2021.

Pour le toluène et le benzène, comme attendu, les séries temporelles sont très différentes entre ces stations, en raison de la durée de vie courte du toluène (environ 2 jours) et de la différence de type de station (péri-urbaine pour GIF, rurale pour BRM) impliquant davantage d'influence de la source trafic à GIF pour ces composés. En revanche, leurs niveaux de fond restent similaires. De plus, les variabilités du méthanol et de l'acétone sont similaires entre les deux stations, en particulier la variabilité de la ligne de base de l'acétone. Pour le méthanol, il peut y avoir un décalage pour les mesures de Beromünster car elles montrent parfois des valeurs négatives. Ces composés ont une plus longue durée de vie (12 et 61 jours respectivement, Tableau I.1), et semblent plus

homogènes au niveau régional, indiquant potentiellement des processus de formation et/ou origines similaires.

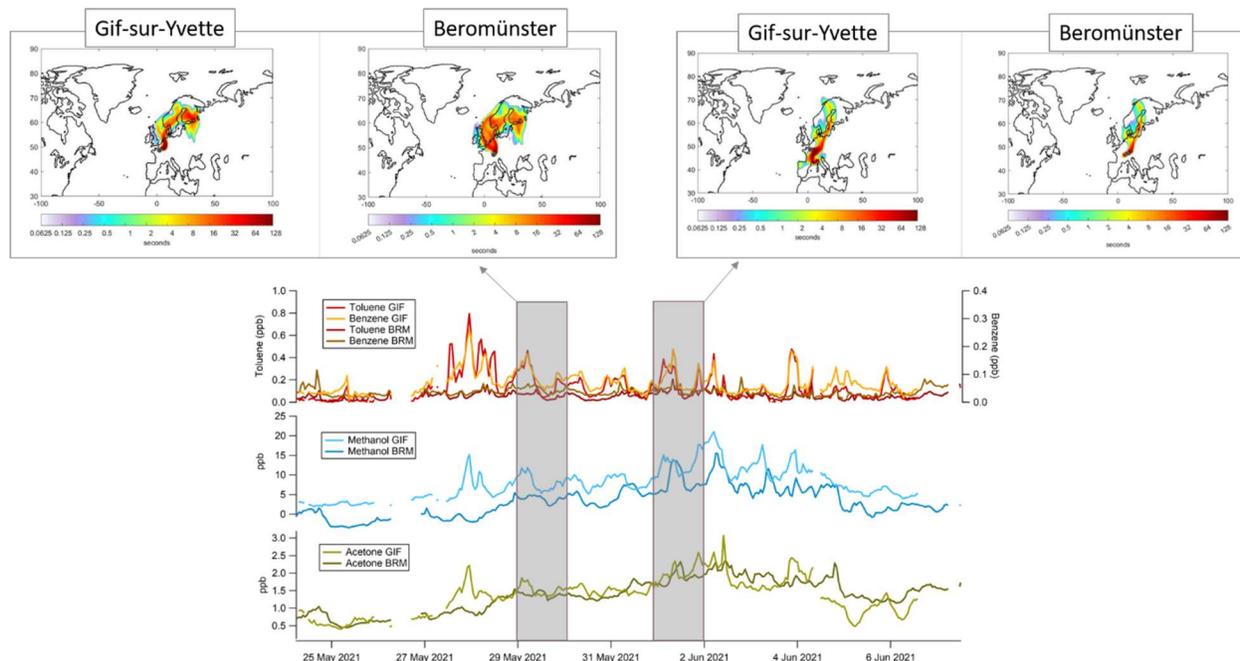


Figure III.18: Comparaison entre les stations Gif-sur-Yvette (GIF, France) et Beromünster (BRM, Suisse) des séries temporelles du toluène, du benzène, du méthanol et de l'acétone, sur la période du 25 mai au 7 juin 2021

### III.4. Conclusions du chapitre

L'étude de la variabilité saisonnière des COV montre des niveaux de méthanol et d'acétone plus élevés en été en raison du rayonnement solaire et de la température, favorisant leur formation biogénique et/ ou secondaire. Une comparaison avec un site en Suisse montre que ces niveaux peuvent également être homogènes à l'échelle continentale lorsque les masses d'air concordent entre ces stations.

A l'inverse, les composés aromatiques augmentent davantage l'hiver, avec des sources plus importantes (notamment le chauffage au bois) et des conditions empêchant leur dispersion (couche limite plus fine, vent plus faible et température plus basse). Les niveaux de benzène semblent homogènes à l'échelle de l'Ile-de-France, tandis que pour le toluène et les aromatiques en C8, ils sont plus dépendants de la proximité de la source trafic. Malgré sa durée de vie similaire à celle du méthanol (une dizaine de jours), le benzène ne montre pas de covariation entre le site du SIRTa et celui de Beromünster, comme c'est le

cas du méthanol. Cela souligne l'importance des sources locales en station périurbaine, par rapport à des processus plus globaux liés à la photochimie de COV biogéniques, qui peuvent exister dans les deux sites.

Les cycles journaliers moyens des deux années de mesure au SIRTA pour les composés marqueurs de sources spécifiques comme le trafic, le chauffage au bois et la source biogénique reflètent leurs émissions, ainsi que le comportement des COV une fois dans l'atmosphère, soumis aux différentes conditions (rayonnement solaire, couche limite, vent) définissant leur devenir. Ces cycles diurnes indiquent en outre une potentielle origine anthropique pour les monoterpènes, leur cycle étant très semblable à celui des composés type de la source trafic. La comparaison pour certains composés des cycles diurnes au SIRTA et au centre de Paris montre des tendances similaires notamment pour l'isoprène en conditions océaniques et pour le toluène en conditions continentales. En revanche, des différences peuvent être marquées notamment pour le toluène lorsque les masses d'air sont locales (anticycloniques), ce qui concerne 21% des masses d'air. Ces résultats soulignent l'intérêt de prendre en compte l'origine de la masse d'air lors de l'étude des COV en Ile-de-France.

Enfin, les mesures ayant débuté tout début 2020, les deux premières semaines du confinement de printemps 2020 ont pu être capturées, le PTR-MS ayant eu un dysfonctionnement ensuite. Ainsi, l'influence du confinement sur les COV a pu être investigué, non en termes de différences quantifiables sur leurs niveaux, en raison du changement météorologique ayant eu lieu au même moment, mais en termes de modifications sur leur variabilité journalière. En particulier, un pic additionnel le matin a été observé pendant le confinement pour des composés émis par le chauffage au bois.

Si la variabilité temporelle des COV donne des informations importantes pour leur caractérisation, il reste difficile de quantifier les sources contribuant à leurs concentrations. Pour cela, une méthode d'analyse communément utilisée est la PMF. Celle-ci est présentée de manière générale dans le chapitre suivant et les limites actuelles de cette méthodologie pour l'analyse au long terme des composés organiques seront discutées. En particulier, l'aérosol organique secondaire reste difficile à étudier avec les méthodes actuelles et l'utilisation des COVs présentés ici pourrait aider à expliquer l'aérosol organique secondaire, dont le niveau est particulièrement élevé en été. Cette piste sera explorée dans le Chapitre 6.



**CHAPITRE IV – METHODOLOGIE  
POUR LA DETERMINATION DES  
SOURCES DES COMPOSES  
ORGANIQUES**



## IV. Méthodologie pour la détermination des sources des composés organiques

### IV.1. Introduction

Pour réduire la pollution de l'air, il est nécessaire d'en connaître les principales sources d'émission, ouvrant la voie à la mise en œuvre de mesures de réduction et de politiques publiques plus efficaces. Pour cela, différentes méthodologies de déconvolution des sources (*source apportionment*) permettent l'identification des sources de pollution de l'air ambiant et la quantification de leurs contributions. Parmi ces approches, il existe celles basées sur l'utilisation d'inventaires d'émission, les modèles sources-orientés (tels que les modèles de simulation numériques de type « Chimie-transport », CTM), et les modèles récepteur-orientés également appelés modèles récepteur. Le schéma ci-dessous (Figure IV.1), issu de l'étude de European Commission, (2014), illustre ces 3 approches et leur angle de vue vis-à-vis des principaux processus régissant la pollution de l'air.

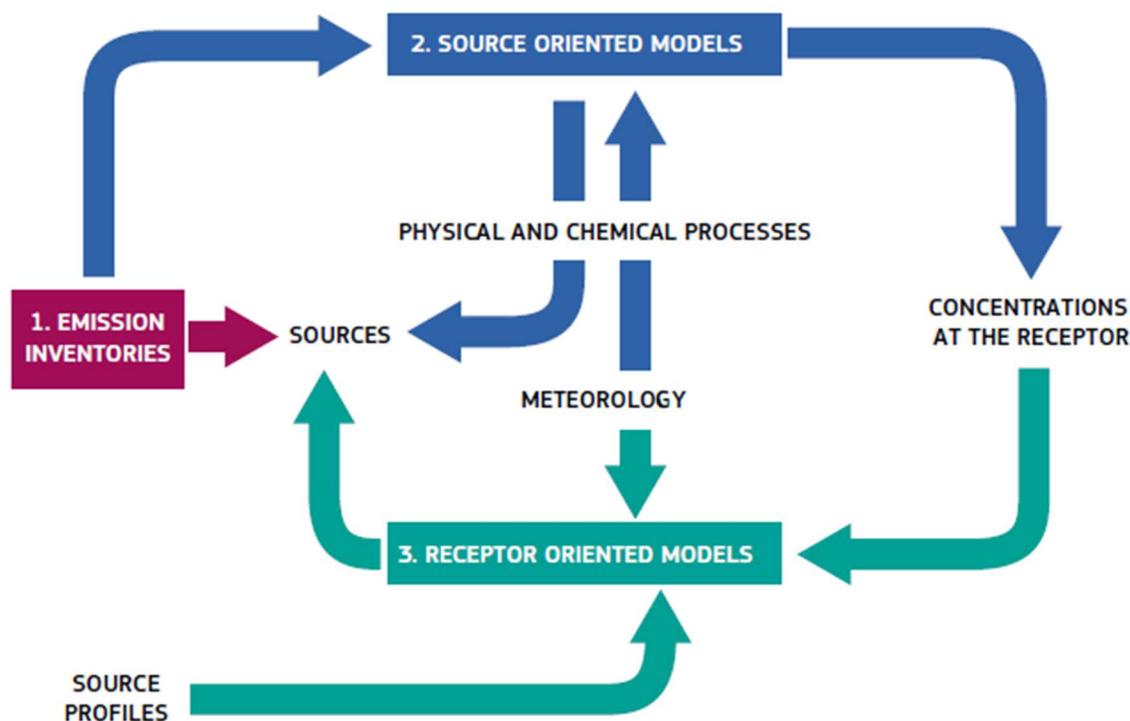


Figure IV.1: Schéma des principales approches d'évaluation des sources de pollution de l'air (European Commission, 2014)

Les inventaires d'émission des polluants permettent d'identifier et quantifier les polluants émis dans l'air par une source donnée pour une zone et une période précises.

Ces quantifications sont estimées à partir de facteurs d'émission par source puis regroupées par secteur (<https://www.atmo-france.org>, 28 novembre 2022). L'approche courante consiste à combiner l'information sur l'activité humaine (AD pour *activity data*) avec les facteurs d'émission (EF pour *emission factor*), qui permettent de quantifier l'émission par unité d'activité. On obtient donc l'équation suivante :  $\text{Emissions} = \text{AD} \cdot \text{EF}$  (European Environment Agency, 2019). Cependant, il est difficile d'obtenir une vue d'ensemble des sources à l'aide de ces inventaires, notamment en raison du peu d'études qui combinent les sources anthropiques et naturelles. Ces dernières sont par ailleurs moins quantifiées, car elles dépendent par exemple de l'espèce végétale, de la composition et du couvert du sol... (Winiwarter et al., 2009)

Les modèles sources-orientés reproduisent les processus physiques et chimiques qui ont lieu dans l'atmosphère en présence de polluants et de leur émission. Cette étude est faite à partir d'informations sur leurs sources provenant des inventaires d'émission et en utilisant un modèle de chimie transport. Ces modèles recréent et/ou réestiment les concentrations ambiantes à partir des sources et processus de transport et/ou transformation dans l'air (European Commission, 2020).

Enfin, les modèles récepteur attribuent des sources d'émission à un polluant atmosphérique à partir de la mesure de sa masse, ou concentration massique, en un point donné. Le principe fondamental de ces approches est la conservation de masse entre la source d'émission et le site d'étude, ainsi une analyse d'équilibre de la masse est effectuée pour identifier et attribuer les sources aux polluants atmosphériques (European Commission, 2014). L'information sur les sources, leur identification et contribution, est dérivée à partir des données mesurées. Cependant, les échelles spatiale et temporelle sont limitées, et l'identification des sources est également réduite dans le cas de colinéarité entre elles (European Commission, 2020).

Les principaux types de modèles récepteur sont présentés sur la Figure IV.2 ci-dessous, tirée de Viana et al. (2008) :

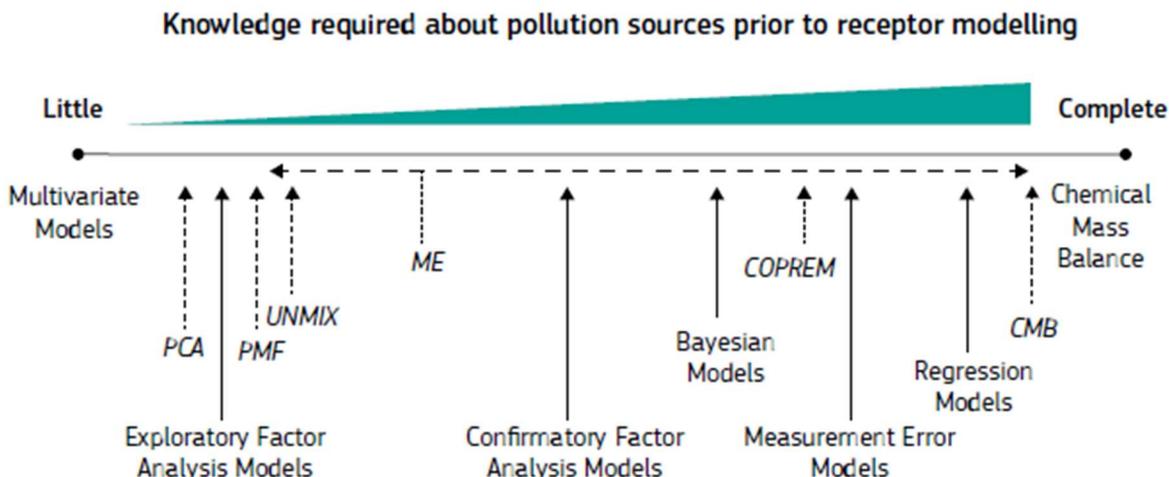


Figure IV.2: Approches permettant d'estimer les sources de pollution par modèles orientés récepteurs (Viana et al., 2008)

Les types de modèle souvent utilisés pour les études environnementales sont les modèles d'analyse factorielle tels que *Principal Component Analysis* (PCA) et la *Positive Matrix Factorization* (PMF), ainsi que les modèles de type *Chemical Mass Balance* (CMB).

La méthode CMB implique une parfaite connaissance des sources reproduisant la variabilité temporelle des polluants collectés au site récepteur, ainsi que leurs profils. L'avantage de cette technique est de pouvoir étudier un set d'échantillons de faible taille. Les inconvénients de cette technique sont son incapacité à séparer les sources colinéaires, une bonne connaissance exhaustive préalable des sources des polluants nécessaire (Galvão et al., 2020), ainsi que le manque de liberté dans la composition des facteurs.

Les analyses factorielles de type PCA et PMF reposent sur la régression linéaire multivariée. Le principe de ces modèles récepteurs est d'identifier un nombre de facteurs qui expliqueront les concentrations observées, le profil des espèces pour chaque facteur, ainsi que la quantité de masse qui contribue à chaque facteur pour chaque échantillon. Les méthodes PCA et PMF diffèrent dans le fait que la PCA impose l'orthogonalité sur les profils des facteurs, tandis que pour la PMF l'ajustement des moindres carrés est conditionné par une résolution forcément positive (ou nulle).

Le principal inconvénient de la PCA concerne la possibilité d'obtenir des contributions de sources négatives, qui ne sont pas interprétables atmosphériquement. De plus, il a été montré que généralement les résultats obtenus par la PMF sont plus robustes que par la PCA (Paatero and Tapper, 1994).

Ainsi, la PMF est aujourd'hui considérée comme la technique la plus intéressante pour identifier et quantifier les sources de polluants atmosphériques mesurées sur un site récepteur (Paatero and Tapper, 1994). En revanche, les principales difficultés de la PMF sont reliées à l'ambiguïté rotationnelle (l'espace de solutions est infini), l'expertise nécessaire pour analyser les facteurs obtenus (Galvão et al., 2020), et la possible subjectivité dans l'interprétation des résultats. A noter également que les résultats de cette méthode dépendent de la nature et de la durée de vie des composés en entrée. Cette technique, ainsi que ses défis, est explicitée plus en détail dans la suite de ce chapitre.

## IV.2. Théorie de la PMF

### IV.2.1. Modèle bilinéaire

L'algorithme de la PMF est un modèle bilinéaire développé par Paatero and Tapper (1994), permettant de résoudre l'équation IV.1, qui peut également s'écrire sous la forme  $X = GF+E$ .

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik}f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{IV.1})$$

Avec  $x_{ij}$  la concentration de l'espèce  $j$  (de 1 à  $m$ ) de l'échantillon  $i$  (de 1 à  $n$ ),  $g_{ik}$  la contribution au facteur  $k$  de l'échantillon  $i$ ,  $f_{kj}$  la concentration de l'espèce  $j$  dans le facteur  $k$ , et  $e_{ij}$  est le résidu, c'est-à-dire la différence entre la valeur mesurée et modélisée. Le nombre de facteurs  $p$  est déterminé au préalable par l'utilisateur par différentes simulations.

La Figure IV.3 illustre l'équation IV.1 avec une matrice d'entrée à  $n$  lignes et  $m$  colonnes modélisée par l'outil PMF en des séries temporelles et profils de facteurs qu'il convient ensuite d'interpréter « atmosphériquement », pour tenter de les relier à des sources ou processus de (trans)formation.

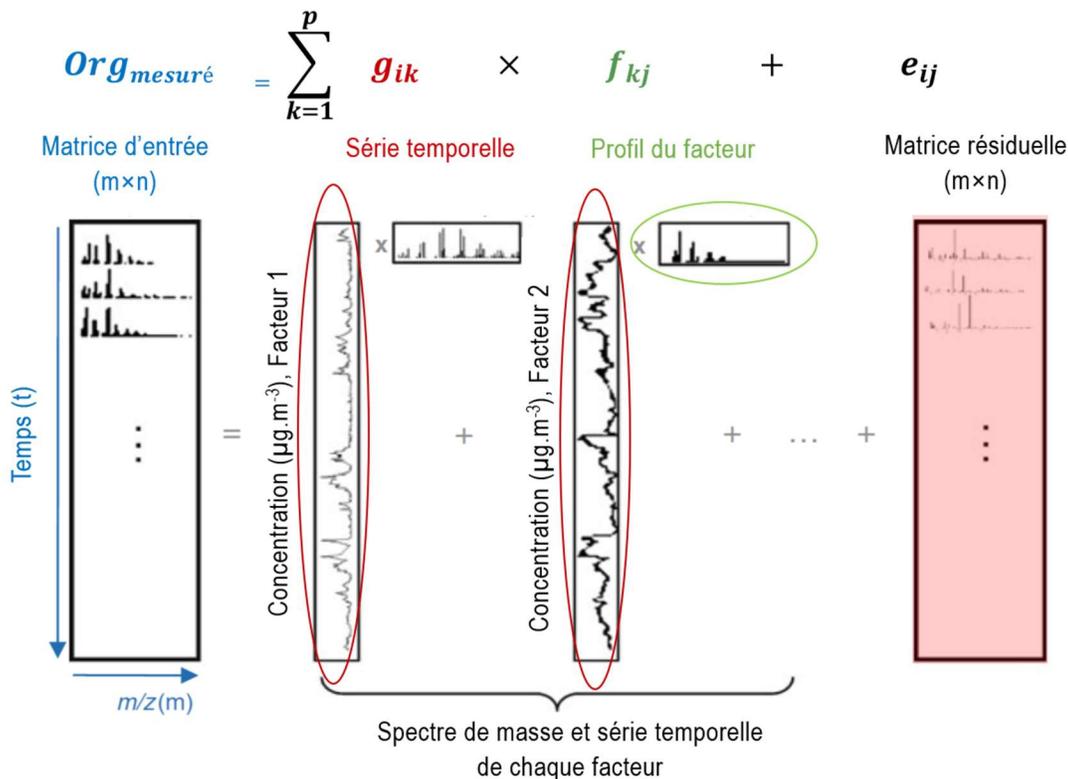


Figure IV.3: Schéma présentant l'algorithme PMF pour la résolution d'une matrice d'entrée correspondant à un spectre de masse organique (Org) en plusieurs facteurs et une matrice résiduelle (d'après Zhang et al., 2011)

L'algorithme PMF se base sur la méthode des moindres carrés pour résoudre itérativement l'équation (IV.1) en minimisant le paramètre  $Q$ , indicateur de la bonne adéquation du modèle, selon l'équation (IV.2) ci-dessous :

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

Avec  $e_{ij}$  les résidus et  $\sigma_{ij}$  les erreurs de la matrice d'entrée pour les points d'entrée  $ij$ . En théorie, le ratio  $\frac{|e_{ij}|}{\sigma_{ij}}$  est supposé avoir une valeur de 1 pour atteindre la valeur minimale de  $Q$  si le calcul de la matrice d'erreur est juste (Zhang et al., 2011). En pratique, il est bien plus intéressant de comparer  $Q$  avec la valeur de  $Q$  attendue  $Q_{exp}$  (pour  $Q$  *expected*).  $Q_{exp}$  dépend de la taille de la matrice d'entrée et du nombre de facteurs choisis et est utilisée pour s'assurer de la bonne performance du modèle (Zhang et al., 2011; Canonaco et al., 2013). Cette valeur correspond au degré de liberté des données modélisées et est calculée par le modèle selon :

$$Q_{exp} = (n \cdot m) - p \cdot (n + m) \quad (IV.3)$$

Le rapport  $Q/Q_{\text{exp}}$  est notamment contrôlé par le nombre de facteurs étudiés. Il offre ainsi de précieuses informations à l'utilisateur pour choisir le bon nombre de facteurs nécessaires à expliquer le jeu de données d'entrée. Idéalement, ce ratio devrait être proche de 1 si les facteurs sont bien expliqués par la PMF et si les erreurs sont estimées correctement et les résidus suffisamment faibles (Ulbrich et al., 2009; Zhang et al., 2011). Des valeurs de  $Q/Q_{\text{exp}}$  bien supérieures à 1 peuvent être expliquées par une sous-estimation des erreurs ou un nombre de facteurs ne permettant pas d'expliquer les données ; tandis qu'une valeur de  $Q/Q_{\text{exp}}$  bien inférieure à 1 indique une surestimation des erreurs dans la matrice d'entrée (Ulbrich et al., 2009; Zhang et al., 2011; Canonaco et al., 2013).

#### IV.2.2. Ambiguïté rotationnelle

L'espace des solutions PMF est infini. A ce titre, la PMF est sujet à de l'ambiguïté rotationnelle, c'est-à-dire que différentes combinaisons de G et F peuvent donner une même valeur de Q (Paatero et al., 2014) et dans ce cas le minimum global ne donne pas une solution unique (European Commission, 2014). Or, certaines de ces solutions peuvent ne pas être exploitables « atmosphériquement ».

Afin d'explorer l'espace des différentes solutions possibles, le paramètre « *seed* » définit un point de départ pour trouver un minimum global lorsque l'on a une connaissance préalable des sources présentes ou pouvant l'être. Ce paramètre était principalement utilisé pour investiguer l'influence des ambiguïtés rotationnelles au sein des premiers modèles de déconvolution des spectres de masses AMS (e.g., PET d'Ulbrich et al., 2009) mais est aujourd'hui classiquement complété par d'autres tests de sensibilité.

En outre, le développement de moteurs multilinéaires ME par Paatero (1999) et ME-2 par Paatero and Hopke (2009) pour la PMF améliore la performance du modèle en autorisant l'utilisation d'informations préalables pour diriger le modèle vers des solutions qui ont un sens atmosphérique et donc éviter ce problème. Ces informations peuvent être des contraintes sur les profils et/ou séries temporelles des sources.

En particulier, l'utilisation du moteur ME-2 dans l'outil *Source Finder* (SoFi, Canonaco et al., 2013) permet de manipuler différentes contraintes, et degrés de liberté (valeur  $a$ ).

L'approche de la valeur  $a$  permet de partiellement contraindre les matrices  $f_{j,k}$  et  $g_{i,k}$  à partir d'une matrice d'entrée (un profil ou une série temporelle de référence). Cette matrice de départ peut varier à un certain pourcentage pendant la résolution du modèle, défini par la valeur  $a$ , qui est comprise entre 0 et 1, pour obtenir le facteur ( $f_{\text{solution}}$ ) ou la série temporelle ( $g_{\text{solution}}$ ) de solution, tel que :

$$f_{j,solution} = f_j \pm a \cdot f_i \quad (IV.4)$$

$$g_{i,solution} = g_i \pm a \cdot g_i \quad (IV.5)$$

Une autre approche permettant de pallier l'ambiguïté rotationnelle est le « fpeak », qui consiste à sommer des colonnes de  $f$  tout en soustrayant des lignes de  $g$  pour conserver la masse (ou vice-versa). Les solutions ainsi obtenues sont évaluées en les comparant aux matrices  $f$  et  $g$  et en évaluant la modification de  $Q$  induite.

### IV.2.3. Application concrète de la PMF

Lors d'une analyse PMF sur SoFi, l'utilisateur fait des choix en amont du lancement du modèle, notamment en sélectionnant le nombre de facteurs (ou une gamme) et potentiellement les paramètres pour pallier l'ambiguïté rotationnelle décrits ci-dessus.

Pour évaluer les différentes solutions ainsi obtenues, la valeur de  $Q/Q_{exp}$  est comparée entre les différentes solutions, et il est également important de vérifier les résidus de chacune d'entre elles. En effet, il se peut qu'une variable ou une période soit mal modélisée, ce qui pourra être visible sur ses résidus. Parfois cela peut indiquer que le nombre de facteur choisi par l'utilisateur est trop faible, ou qu'une variable n'est pas bien expliquée par le modèle. Il est ainsi parfois nécessaire d'exclure des variables ou points de mesure du jeu de données initial.

Pour évaluer les incertitudes statistiques, la stratégie de rééchantillonnage « bootstrap » peut être utilisée. Cette méthodologie « bootstrap » génère de manière aléatoire de nouvelles matrices à partir du jeu de données d'entrée, en dupliquant certains points et en supprimant d'autres (Efron, 1979). L'analyse PMF est appliquée à toutes ces matrices et la variabilité au sein d'un même facteur entre toutes les simulations du bootstrap permet d'estimer l'erreur statistique.

Enfin le choix de solutions plausibles « atmosphériquement » repose également sur leurs comparaisons avec des séries de données de mesures colocalisées qui ont des sources primaires en commun avec la composante atmosphérique étudiée. Les corrélations entre les facteurs obtenus et ces mesures peuvent également être utilisées comme critères de sélection des simulations.

#### IV.2.4. Analyse PMF des données de l'aérosol organique

Les sources ou composition de la matière organique par PMF peuvent être investiguées à l'aide des mesures en ligne de l'aérosol organique, notamment par spectrométrie de masse (Zhang et al., 2005; Ulbrich et al., 2009; Zhang et al., 2011; Crippa et al., 2014). La matrice d'entrée pour la PMF correspond alors au spectre de masse de l'AMS ou de l'ACSM, dont les  $m/z$  sont des fragments de diverses molécules organiques. Les facteurs sont donc identifiés selon les schémas de fragmentation, ainsi que suivant la variabilité temporelle des sources et des processus de (trans)formation (Petit, 2014). Pour la détermination des sources de l'aérosol organique, la PMF est généralement appliquée sur une saison (ou période plus courte en fonction du jeu de données), pour que les profils obtenus soient représentatifs des sources et/ou processus de formation de l'AO de cette saison. Cette méthode est communément appelée « PMF saisonnière ».

Le moteur ME-2 avec les options de contraintes est particulièrement adapté pour les jeux de données ACSM de par leur faible résolution en masse, ce qui rend difficile la distinction entre certains facteurs (Crippa et al., 2014; Petit et al., 2014; Fröhlich et al., 2015a). De ce fait, les études de détermination des sources de l'aérosol organique, notamment par l'utilisation de l'outil SoFi, se sont multipliées ces dernières années (Crippa et al., 2014; Fröhlich et al., 2015a, b; Zhang et al., 2019; Via et al., 2021).

Pour la préparation des données ACSM à l'analyse par modèle PMF, le calcul des matrices de concentrations et d'incertitudes est basé sur Ulbrich et al. (2009), et est implémenté directement sur le logiciel standard pour l'analyse des données ACSM (`acsm_local`, procédure `Igor`, version 1.6.1.9). Ce calcul n'est pas détaillé ici mais est décrit dans Zhang (2019).

Cette approche a mis en évidence des facteurs spécifiques de la composition, du degré d'oxydation de l'aérosol organique et/ou de ses sources. Ainsi, des facteurs communément obtenus sont *Hydrocarbon-like Organic Aerosol* (HOA), composé de fragments d'hydrocarbures notamment d'alcane, d'alcène et d'aromatiques ( $m/z$  41, 43, 55, 57), et des facteurs plus ou moins oxydés (resp. *More Oxidized Oxygenated OA*, *MO-OOA*, et *Less Oxidized Oxygenated OA*, *LO-OOA*), identifiés par la présence du fragment  $\text{CO}_2^+$  ( $m/z$  44).

D'autres facteurs de sources spécifiques incluent par exemple la combustion de biomasse (*Biomass Burning Organic Aerosol*, *BBOA*), identifié par la contribution de fragments de sucres anhydres comme le levoglucosan ( $m/z$  60 et  $m/z$  73), produit lors de la pyrolyse de la cellulose (Alfarra et al., 2007). Un facteur de cuisson d'aliments (*Cooking*

OA, COA) est souvent résolu, en zone urbaine, également composé des fragments d'hydrocarbures comme HOA, mais des ions contenant de l'oxygène ( $m/z$  43, 55, 57) contribuent significativement, en accord avec le degré d'oxygénation élevé des acides gras émis par les activités de cuisson (Mohr et al., 2012). Dans l'Est de l'Europe, un facteur spécifique de la combustion de charbon (*Coal Combustion OA*, CCOA) a également pu être identifié (Chen et al., 2022). Des facteurs locaux peuvent également être spécifiques à certains sites et proviennent par exemple d'émissions portuaires ou industrielles (Chen et al., 2022).

Concernant les facteurs « secondaires », un facteur d'origine biogénique marine (*Marine OA*, MOA) a déjà pu être identifié au SIRTA avec la présence de composés soufrés ( $m/z$  78, 79 et 96) et sa corrélation significative avec l'acide méthane sulfonique (Crippa et al., 2013a). Enfin, un facteur relatif à la formation d'AOS à partir de l'isoprène, par l'intermédiaire du produit d'oxydation IEPOX ( $m/z$  82) a déjà pu être mis en évidence en conditions de faibles NO<sub>x</sub> (Budisulistiorini et al., 2013).

### IV.3. Limites de la PMF saisonnière

Une limite de la PMF saisonnière (ou « classique ») est la supposition que les sources d'AO, et donc les profils des facteurs obtenus par le modèle de PMF, sont statiques sur la période d'étude (i.e. une saison). Or, pour des données avec une résolution temporelle importante, la composition des sources peut varier dans le temps dû aux variabilités intra-saisonnières ou météorologiques (Canonaco et al., 2015; Crippa et al., 2014; Zhang et al., 2019). Les jeux de données de plusieurs mois sont donc souvent analysés par saison, pour prendre en compte la différence des sources et processus de formation de l'aérosol organique secondaire. Cette méthode de PMF saisonnière est cependant très chronophage pour l'analyse de données pluriannuelles, puisqu'il est nécessaire d'effectuer 4 PMF par année.

Une nouvelle technique a donc été mise en place pour y pallier, la PMF « glissante » (Parworth et al., 2015; Canonaco et al., 2021), permettant d'essayer de prendre en compte la variabilité temporelle des profils des facteurs. La PMF est appliquée sur une courte fenêtre temporelle (e.g., 7 à 28 jours), qui se déplace le long du jeu de données avec un pas de temps défini (e.g., 1 jour), ce qui permet au modèle d'adapter les facteurs obtenus au cours des périodes d'observation (Figure IV.4). Cette technique permet donc de traiter la période d'étude en une fois, ce qui présente un gain de temps important.

Cette technique sera présentée et testée sur le jeu de données ACSM du SIRTA pour la période 2016-2017 dans le chapitre 5.

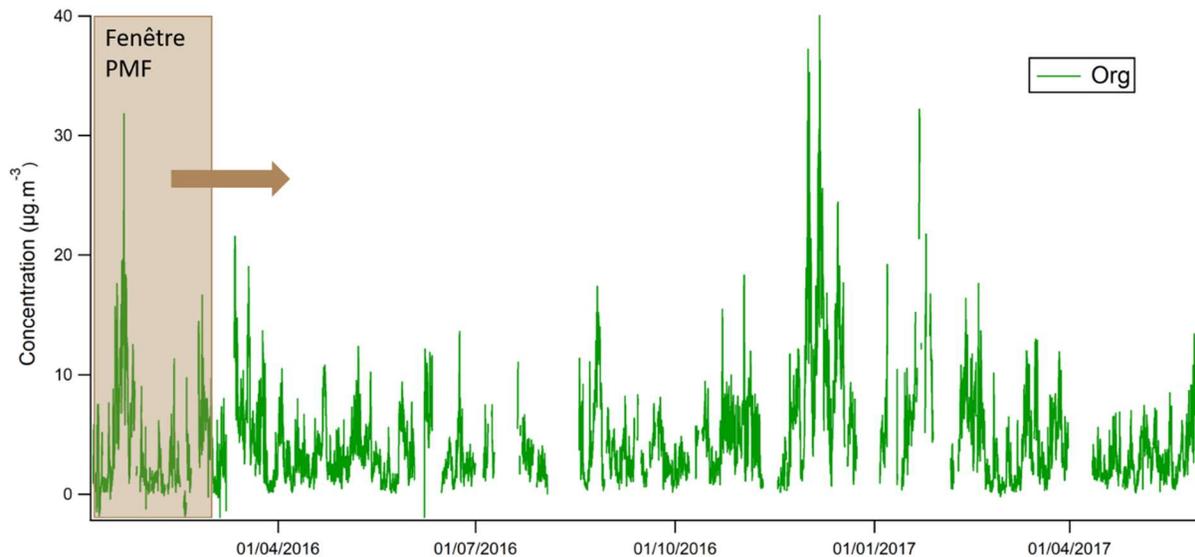


Figure IV.4: Schéma de la méthodologie glissante pour l'analyse PMF

De plus, appliquée aux spectres de masse organique seuls, la principale limitation de la PMF, inhérente aux modèles récepteur, est leur faible performance à caractériser la matière organique secondaire. En effet, même si elle peut fournir des informations reliées à son degré d'oxydation, il est difficile de pouvoir remonter aux sources originelles, voire aux processus de (trans-)formation associés. Pour y pallier, plusieurs études ont combiné les mesures de l'aérosol organique avec ses précurseurs gazeux (COV), ou avec des traceurs organiques mesurés sur filtres, dans le but d'améliorer la déconvolution des sources (Slowik et al., 2010; Crippa et al., 2013b; Srivastava et al., 2019).

L'ajout des données COV pour l'étude des sources de l'aérosol organique sera présenté et testé sur le jeu de données du SIRTA pour l'été 2020 dans le Chapitre 6.

**CHAPITRE V – METHODOLOGIES ET  
APPLICATION DE LA PMF  
« GLISSANTE » POUR LA  
DETERMINATION DES SOURCES DE  
L’AEROSOL ORGANIQUE**



## **V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique**

Ce chapitre propose une présentation et évaluation de l'utilisation de la *Positive Matrix Factorization* (PMF) « glissante » sur l'aérosol organique (AO), dans le but d'améliorer le suivi long-terme de ses sources. Une première partie méthodologique explicite le principe de la PMF glissante ; puis l'étude européenne dans le cadre de laquelle l'analyse a été effectuée pour la première fois à grande échelle est présentée ; et enfin, je donne des indications techniques précises sur l'application de cette méthode glissante aux données de l'ACSM du SIRTA. Dans la partie résultats, les principaux enseignements obtenus avec la PMF glissante sont présentés, puis ces résultats sont comparés avec ceux obtenus par la PMF classique ; ensuite, je mets en perspective les résultats du SIRTA par rapport à ceux des autres sites en Europe, pour discuter de la variabilité spatiale et de la valeur ajoutée de cette étude européenne. Enfin, une discussion sur les plans techniques et scientifiques du gain de la méthode « glissante » par rapport à la PMF conventionnelle est présentée. Dans le cadre de ma thèse, j'ai réalisé l'ensemble des simulations pour l'analyse PMF glissante sur les données ACSM du SIRTA. Les résultats font partie d'une part d'une étude combinant tous les résultats des sites d'Europe (Chen et al., 2022) et d'autre part d'une étude technique de comparaison des deux méthodes PMF pour certains de ces sites (Via et al., 2022).

### **V.1. Méthodologies**

#### **V.1.1. Principe de la PMF glissante**

Concernant des jeux de données pluri-saisonniers, voire pluriannuels, la PMF présente comme désavantage de considérer une composition des facteurs fixe dans le temps. Cela peut être particulièrement limitant pour l'aérosol organique secondaire, au regard de la variabilité de ses précurseurs. Pour pallier cette limite, la PMF glissante est composée d'analyses PMF successives, effectuées sur une partie des données correspondant à une fenêtre temporelle relativement courte et qui se déplace avec un incrément temporel (par exemple 24 h). Ainsi, à chaque incrément, les profils des facteurs sont remodelés, offrant l'opportunité de capturer leurs variations intra-saisonnières. De plus, une fois les paramètres d'entrée indiqués, la PMF est automatisée pour toute la période d'étude, présentant un gain de temps considérable pour l'analyse de longues périodes.

Cette technique a été introduite par Parworth et al. (2015) pour l'analyse d'un jeu de données de 19 mois collecté sur un site rural au Etats-Unis (en Oklahoma), puis elle a été développée et optimisée au sein du logiciel SoFi par Canonaco et al. (2021) sur un cas d'étude d'une année de mesure sur un site de fond urbain à Zurich (Suisse). Pour cette dernière étude, les auteurs se sont notamment attachés à déterminer des critères de sélection des solutions retenues, par comparaison avec des mesures colocalisées ainsi que par l'étude de la pertinence des profils de source et des cycles journaliers obtenus pour chacun des facteurs étudiés. Enfin, Chen et al. (2021) ont validé cette technique sur un jeu de données obtenu pour une année de mesures sur site rural en vallée alpine (Magadino, Suisse), au regard des solutions obtenues par analyses PMF saisonnières « non-glissantes ». L'ensemble de ces études présentent la méthodologie de PMF glissante comme prometteuse, suggérant une meilleure performance globale par rapport à la PMF classique en améliorant notamment les résidus et les corrélations entre les facteurs et des marqueurs externes.

Il est également à noter que, lors de sa thèse de doctorat, Yunjiang Zhang avait pu tester l'application de la PMF glissante sur le jeu de données correspondant aux premières années de mesures ACSM au SIRTa (de fin 2011 à début 2018) à l'aide des premières versions du logiciel SoFi Pro, mais que les solutions manuelles (i.e., par périodes successives d'environ 3 mois) avaient alors été préférées aux résultats de PMF glissante compte-tenu de la nécessité, à l'époque, d'optimiser ces premières versions de SoFi Pro (Zhang, 2019 ; Annexe E).

### **V.1.2. Etude européenne de détermination des sources par PMF glissante**

Dans le cadre de ma thèse, l'application de la PMF glissante aux données ACSM du SIRTa s'inscrit dans les travaux du projet COST COLOSSAL<sup>9</sup> (*Chemical On-Line cOmpoSition and Source Apportionment of fine aerosol*, Action CA 16109), avec pour objectif de mieux comprendre la phénoménologie des sources de l'AO en Europe à partir de jeux de données ACSM (ou AMS) collectés sur 22 sites différents, la plupart d'entre eux faisant partie de l'infrastructure ACTRIS. L'une des principales retombées de cette initiative est la production d'un protocole harmonisé pour l'utilisation de la PMF glissante sur des spectres de masse organiques. Cette étude fait l'objet d'un article dont je suis co-auteure (Chen et al, 2022).

En se basant sur les données disponibles sur tous les sites participant à cette étude, il a été convenu de se focaliser sur la période 2016-2017, étant celle avec le plus de données

---

<sup>9</sup><https://www.costcolossal.eu/objectives-and-content/>

à disposition. Ainsi, le jeu de données utilisé dans le cadre de ma thèse correspond à la matrice d'aérosol organique mesurée par l'ACSM du SIRTA, présenté dans le chapitre 2, de janvier 2016 à mai 2017.

Une analyse de détermination des sources sur le long-terme par PMF classique ayant été effectuée sur les six premières années de données ACSM (2012 à 2018 ; Zhang et al., 2019), les résultats obtenus à l'aide des deux approches de traitement de données ont pu être intégrés à une étude comparative réalisée pour une sélection de ces 22 sites européens, pour laquelle je suis également co-auteure (Via et al., 2022 ).

### **V.1.3. Application de la PMF glissante aux données ACSM du SIRTA**

La création du protocole harmonisé mentionné ci-dessus dans le cadre de COLOSSAL a été coordonnée par l'Institut Paul Scherrer (PSI, Villigen, Suisse) en collaboration avec les différents laboratoires impliqués dans le projet (dont LSCE et Ineris). Les différentes étapes du protocole mentionné ci-dessus, les tests et les paramètres retenus pour le SIRTA sont présentés ci-dessous.

Selon ce protocole, la première étape pour effectuer une PMF glissante est de réaliser une PMF classique (i.e. saisonnière), afin de déterminer les facteurs de la solution. De plus, cela permet d'évaluer la comparabilité des deux méthodes, puisqu'il s'agit de la première étude de ce type. Dans le cas du SIRTA, l'analyse PMF saisonnière n'est pas présentée ici mais est détaillée dans Zhang et al. (2019). L'analyse par PMF glissante est ensuite appliquée de manière harmonisée et automatique sur la période entière à l'aide de l'outil SoFi Pro 6.E6 (Canonaco et al., 2013). Pour cela, les données et paramètres d'entrée servant pour la PMF sont d'abord définis, et une fois la PMF conduite, une post-analyse est nécessaire à l'obtention de la solution finale.

#### **V.1.3.1. Données et paramètres d'entrée**

Les résultats de la PMF classique présentent 4 facteurs expliquant l'aérosol organique au SIRTA en 2016-2017 : AO provenant des hydrocarbures (HOA, pour *Hydrocarbon-like Organic Aerosol*), AO provenant de la combustion de biomasse (BBOA, pour *Biomass-Burning Organic Aerosol*), AO oxygéné « moins oxydé » (LO-OOA, pour *Less-Oxidized Oxygenated OA*) et AO oxygéné « plus oxydé » (MO-OOA, pour *More-Oxidized Oxygenated OA*). Une source relative aux activités de cuisson (COA pour *Cooking OA*) a également pu être identifiée en région parisienne (Crippa et al., 2013a, c), mais en raison de sa faible contribution au SIRTA, elle n'y est pas identifiée avec les mesures de l'ACSM (Zhang et al., 2019).

## V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

Afin de minimiser l'impact de l'ambiguïté rotationnelle, et puisque l'on connaît déjà les facteurs attendus grâce à la littérature et aux résultats saisonniers, il est d'abord suggéré de contraindre les facteurs primaires (HOA et BBOA). Cela peut être fait à partir de profils existants dans la littérature, ou avec les profils obtenus lors de l'analyse saisonnière. On ne s'attend pas à une grande variabilité spatiale et temporelle du profil de HOA, alors que le BBOA peut varier en fonction de nombreux critères comme les types de foyer (e.g., foyer ouvert vs. poêle) et/ou de bois (ou de granulés) utilisés, et également en fonction de l'ACSM utilisé (Fröhlich et al., 2015a). Par conséquent, et dans la mesure du possible, il est conseillé d'utiliser, pour BBOA, un facteur de référence spécifique au site d'étude (Chen et al., 2022).

Les profils de référence testés pour le facteur HOA au SIRTA étaient le profil obtenu par la PMF saisonnière et le profil de référence de Crippa et al. (2013c) à Paris centre. C'est ce dernier qui a été choisi car il permet d'obtenir un facteur HOA mieux défini. Pour le facteur BBOA, les profils testés pour la contrainte sont celui de la PMF saisonnière, celui de référence de Crippa et al. (2013c), de Ng et al. (2011b) et celui de Fröhlich et al. (2015a). Avec les profils de la solution saisonnière, de Crippa et al. (2013c) et de Ng et al. (2011b), la contribution du BBOA était trop importante l'été (~15%), alors que l'on s'attend à ce qu'elle soit faible (< 10%), ce facteur provenant principalement du chauffage au bois résidentiel. Il a donc été décidé d'utiliser le profil de Fröhlich et al. (2015a), présentant par ailleurs une plus forte contribution de la masse 44 par rapport aux deux autres.

Pour l'analyse PMF, le profil de référence sert de matrice de départ, ou *seed* (voir Chapitre 4 partie IV.2.2), à laquelle est appliquée une valeur  $a$ , correspondant au degré de liberté qui est autorisé pour obtenir la solution (de 0 à 100%). Figure V.1 présente le facteur BBOA de référence et les limites accordées par une valeur  $a$  de 0.4, soit 40% de déviation par rapport à la référence.

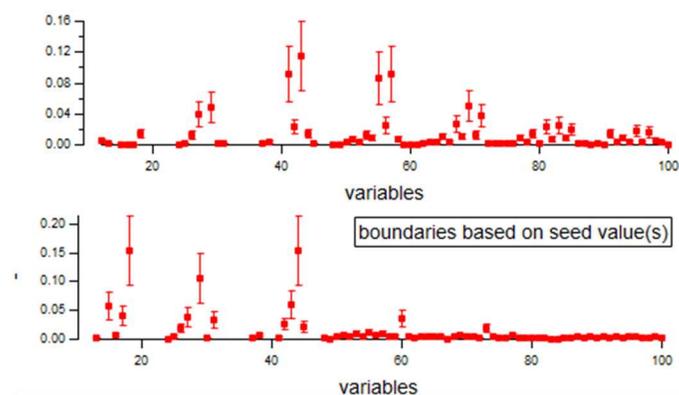


Figure V.1: Profil de référence et valeur  $a$  appliquée pour HOA (facteur 1, graphique du haut) et BBOA (facteur 2, graphique du bas) sur SoFi

Il est nécessaire de sélectionner la fenêtre temporelle pour l'analyse glissante automatique du modèle. A ce stade, différentes valeurs sont testées : 7, 14 et 28 jours pour définir la fenêtre idéale pour le jeu de données. Un nombre de répétitions de simulations pour chaque fenêtre est également donné, classiquement égal à 50 et devant être supérieur au nombre de valeurs que  $a$  peut prendre ; ce qui permettra de supprimer les solutions les moins intéressantes.

Enfin, l'option « Bootstrap » permet de tester la stabilité des solutions retenues à l'aide du rééchantillonnage aléatoire des matrices d'entrée (Efron, 1979), l'analyse PMF étant appliquée à un grand nombre de matrices rééchantillonnées. La variabilité entre les différentes solutions obtenues par le Bootstrap permet également d'évaluer l'erreur statistique relative au jeu de solutions finalement retenu (Datalystica Ltd., 2022).

### V.1.3.2. Post-analyse

Une fois l'ensemble des simulations obtenu, il est nécessaire d'appliquer :

- des critères de tri, pour que les facteurs aient toujours la même position. Cela est surtout nécessaire pour les facteurs secondaires, laissés « libres », alors que la position des primaires (ici HOA et BBOA) est figée par le *seed*.

- des critères de sélection des solutions à considérer comme plausibles. Le choix de ces critères est important car ceux-ci permettront de garder les solutions les plus correctes mathématiquement et environnementalement.

Le Tableau V.1 présente les critères utilisés dans le cadre de cette étude, qui sont détaillés ci-après.

Tableau V.1: Critères et sélections appliqués aux facteurs en sortie de PMF glissante. Les critères indiqués en italiques sont des critères de tri

N°	Facteur	Critère	Sélection
1	HOA	$R^2$ HOA vs $BC_{ff}$	p-value <0.05
2	BBOA	$R^2$ BBOA vs $BC_{wb}$	Toutes les solutions
3	BBOA	Variabilité expliquée $m/z$ 60	p-value <0.05
4	<i>LO-OOA</i>	<i>Facteur_3[43']</i>	<i>Score du critère &gt; 0</i>
5	<i>MO-OOA</i>	<i>Facteur_4[44']</i>	<i>Score du critère &gt; 0</i>
6		$\sqrt{\frac{(Facteur\ 3[44] - Facteur\ 4[44])^2}{(Facteur\ 3[43] - Facteur\ 4[43])^2}}$	<i>Toutes les solutions</i>

Les deux premiers critères correspondent à la corrélation entre les deux facteurs primaires avec les traceurs externes : HOA avec la fraction du carbone suie issue de la combustion d'hydrocarbures ( $BC_{ff}$ ) et BBOA avec la fraction combustion de biomasse du carbone suie ( $BC_{wb}$ ). Ces critères sont évalués à l'aide d'un test de Student, et lorsque la *p-value* de ce test est supérieure à 0.05, la solution est rejetée. Puisque BBOA et  $BC_{wb}$  proviennent principalement du chauffage au bois résidentiel durant les mois froids, il y en a très peu en été, c'est pourquoi la corrélation entre BBOA et  $BC_{wb}$  en cette saison est très faible, et utiliser ce critère revient à supprimer toutes les données de l'été. A la place, le critère utilisé pour sélectionner les solutions en se basant sur BBOA est la variabilité expliquée par la *m/z* 60, fragment caractéristique de ce facteur car il correspond à un fragment du levoglucosan, formé lors de la pyrolyse de la cellulose. Ce critère permet de s'assurer que la *m/z* 60 est expliquée principalement par le BBOA primaire.

Les critères 4 et 5 permettent d'ordonner les facteurs secondaires non contraints, pour qu'ils apparaissent toujours à la même place dans l'interface de présentation des résultats obtenus pour chaque solution, ce qui permettra ensuite de moyenniser ces simulations de façon pertinente. Les fragments *m/z* 43 ( $C_2H_3O^+$ ) et *m/z* 44 ( $CO_2^+$ ) permettent de séparer LO-OOA et MO-OOA puisque le rapport entre ces deux fragments est un indicateur du degré d'oxydation du facteur (Kroll et al., 2012). LO-OOA contient une fraction relative de la *m/z* 43 plus importante que MO-OOA, qui lui aura une fraction relative de la *m/z* 44 plus importante. En outre, le dernier critère cherche à maximiser la différence entre ces deux fragments pour les deux facteurs secondaires, pour améliorer leur séparation.

A l'issue de l'étude des critères, les simulations qui sont gardées par ce filtrage sont ensuite moyennées pour obtenir une solution finale. Avant d'effectuer cette moyenne, on vérifie que le nombre de points non modélisés soit suffisamment faible (<10%), et que l'on n'ait pas de période pour laquelle aucune solution ne pourrait être sélectionnée.

Les mêmes critères sont appliqués pour les différentes tailles de fenêtre testées (7, 14 et 28 jours), et la performance du modèle est évaluée par contrôle de la valeur de  $Q/Q_{exp}$  (qui décroît avec l'amélioration de la justesse mathématique) et du nombre de points non modélisés. Les points non modélisés correspondent aux points temporels où aucune simulation n'est sélectionnée par les critères définis (Canonaco et al., 2021). Dans le cas présent, la valeur optimale obtenue pour cette fenêtre temporelle au SIRTA est de 28 jours, avec 25 points, soit 0.13%, non modélisés.

#### **V.1.4. Validation technique de la méthodologie glissante**

Tel que mentionné précédemment, l'étude de Via et al. (2022), coordonnée par le laboratoire IDAEA-CSIC (Barcelone, Espagne), a permis une comparaison des méthodologies classique et glissante pour la détermination des sources par PMF de l'AO, à l'aide de plusieurs jeux de données de l'étude de COLOSSAL, dont celui du SIRTA. Dans cette étude, des comparaisons des paramètres de performance (Q, résidus) ont été effectuées, de manière à déterminer la méthode la plus adéquate pour la résolution de la PMF. Ces comparaisons ont également été effectuées pour un jeu de données « synthétique », créé à partir de spectres de masse de référence et de séries temporelles générées par le modèle de qualité de l'air CAMx, permettant de comparer les sorties de PMF aux valeurs « réelles » du jeu de données.

##### **V.1.4.1. Comparaison pour tous les sites**

L'étude montre globalement de bonnes performances pour les deux méthodes, avec des résultats généralement assez similaires en termes de contributions des facteurs et corrélations avec les traceurs externes. Des graphiques d'adaptabilité ont été tracés (Figure V.2) et représentent la différence des ratios entre les ions  $mz44$  et  $mz43$  du jeu de données d'entrée et des facteurs d'AO oxygéné. Cette figure donne une information qualitative sur la capacité des profils à s'adapter au degré de vieillissement de l'aérosol (Via et al., 2022). Ils montrent globalement des diagrammes plus centrés autour de 0 et plus fins pour la méthode glissante, suggérant sa performance quelque peu meilleure pour effectuer cette adaptabilité sur les périodes de transition entre les saisons (i.e. février à avril, mai à juin, etc).

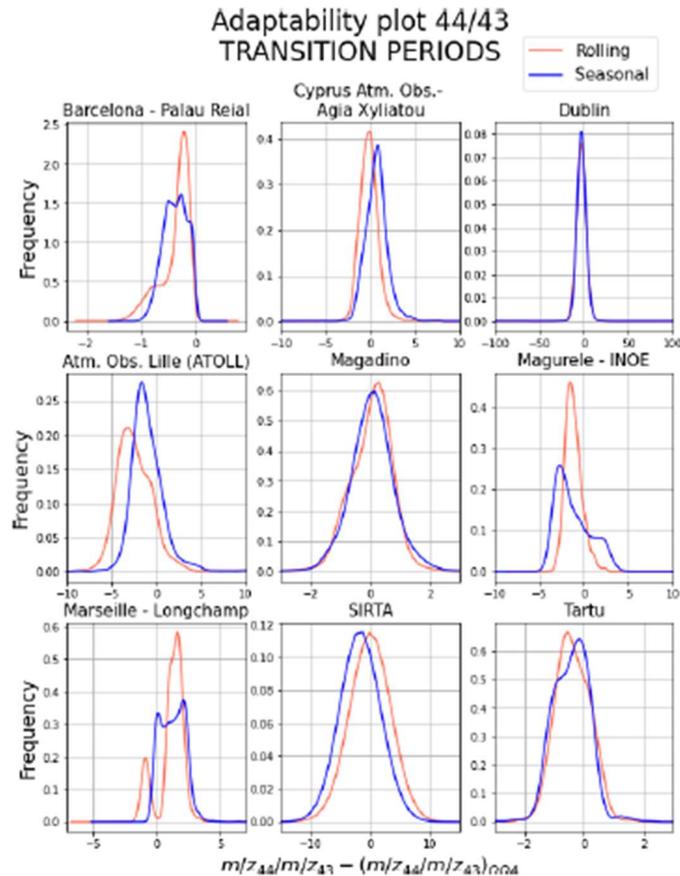


Figure V.2: Diagrammes d'adaptabilité aux périodes de transition pour tous les sites d'étude pour la PMF classique (seasonal) et glissante (rolling). Figure provenant de Via et al. (2022)

#### V.1.4.2. Comparaison pour le SIRTA

Pour le SIRTA en particulier, la Figure V.2 montre une meilleure adaptabilité aux périodes de transition pour la méthode glissante en raison de la variabilité intra-saisonnière des profils permise par cette méthode. En revanche, lorsque l'on s'intéresse à la période complète, la méthode classique pourrait être plus adéquate, car les paramètres  $Q$  et  $Q/Q_{exp}$  moyens sont inférieurs pour cette méthode par rapport à la glissante.

Le Tableau V.2 ci-dessous regroupe les coefficients de corrélation ( $R_{pearson}^2$ ) des facteurs avec les mesures colocalisées de traceurs externes ( $BC_{ff}$ ,  $BC_{wb}$ ,  $NO_x$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NH_4^+$ ), pour les périodes de transition entre les saisons au SIRTA (Via et al., 2022) :

## V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

Tableau V.2: Corrélation avec les traceurs externes des facteurs des PMF classique (Seas) et glissante (Roll) pour les périodes de transition au SIRTA

	HOA vs BC <sub>ff</sub>		HOA vs NO <sub>x</sub>		BBOA vs BC <sub>wb</sub>		MOOOA vs SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		OOA vs NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
	Gliss.	Sais.	Gliss.	Sais.	Gliss.	Sais.	Gliss.	Sais.	Gliss.	Sais.
R <sup>2</sup>	0.44	0.43	0.48	0.43	0.68	0.74	0.48	0.25	0.59	0.50

Les corrélations avec les traceurs externes sont pour la plupart légèrement meilleures avec la méthode glissante excepté pour la corrélation du BBOA avec BC<sub>wb</sub>. De plus, il n'est pas nécessairement attendu que les processus de formation de (MO-)OOA soient les mêmes que ceux régissant la présence de sulfate et/ou d'ammonium en phase particulaire, selon les sites et périodes d'étude.

En outre, la comparaison des résidus échelonnés indique que ces derniers sont plus centrés autour de 0 pour la méthode classique que la PMF glissante (voir Figure V.3) indiquant une meilleure modélisation, même si la différence reste ténue.

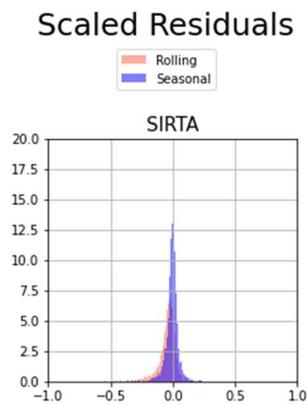


Figure V.3: Résidus échelonnés des solutions des PMF classique et glissante au SIRTA (Via et al., 2022)

Ces résultats valident donc la robustesse technique et la justesse mathématique de la PMF glissante, avec une performance comparable et un niveau de satisfaction globalement similaire à ceux de la PMF classique pour le jeu de données du SIRTA étudié dans le cadre de mes travaux de thèse. Ces résultats (et comparaisons) sont détaillés ci-après.

## V.2. Résultats

### V.2.1. Détermination des sources de l'AO par PMF automatique au SIRTA

#### V.2.1.1. Résultats obtenus

Les profils, cycles diurnes, et séries temporelles des 4 facteurs obtenus, ainsi que de la somme des 2 facteurs secondaires, LO-OOA et MO-OOA, sont présentés Figure V.4. Le facteur HOA, provenant de la combustion du fuel fossile (Zhang et al., 2011), présente un cycle diurne typique du trafic routier, avec un pic de matin et le soir aux heures de pointe. La série temporelle de ce facteur HOA montre peu de variabilité saisonnière, hormis une augmentation en automne/hiver 2016-2017, probablement due aux conditions météorologiques favorisant l'accumulation des polluants primaires (couche limite basse, vent faible) ainsi qu'à l'intensification de la congestion du transport routier en région parisienne à cette période de l'année (Petit, 2014).

Le facteur BBOA, provenant principalement du chauffage au bois résidentiel (Zhang et al., 2019) présente un cycle diurne avec une augmentation le soir due à l'utilisation des cheminées. De plus, la série temporelle sur la période entière illustre la variabilité de cette source qui augmente en hiver et diminue en été.

Les cycles saisonniers et diurnes des deux facteurs primaires sont similaires, en raison de la dynamique de l'atmosphère, mais également des émissions de chauffage au bois qui peuvent partiellement contribuer au facteur HOA (Petit et al., 2014; Zhang et al., 2019).

Les deux facteurs les plus oxydés (i.e., LO-OOA et MO-OOA) présentent une forte contribution à l'AO tout au long de l'année. Leurs profils diffèrent : LO-OOA contient davantage de fragments que MO-OOA, dont le fragment principal est  $m/z$  44, caractéristique de son oxydation importante. De plus, le cycle diurne de LO-OOA indique une plus forte variabilité journalière, avec une augmentation en cours de journée, probablement due à la formation d'AOS par photo-oxydation des précurseurs gazeux (Crippa et al., 2013b), ainsi qu'une augmentation le soir, due à la baisse de la couche limite et à la condensation des précurseurs gazeux lorsque la température diminue et l'humidité relative augmente (Crippa et al., 2013b). MO-OOA augmente le soir, probablement suivant les mêmes processus que LO-OOA.

## V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

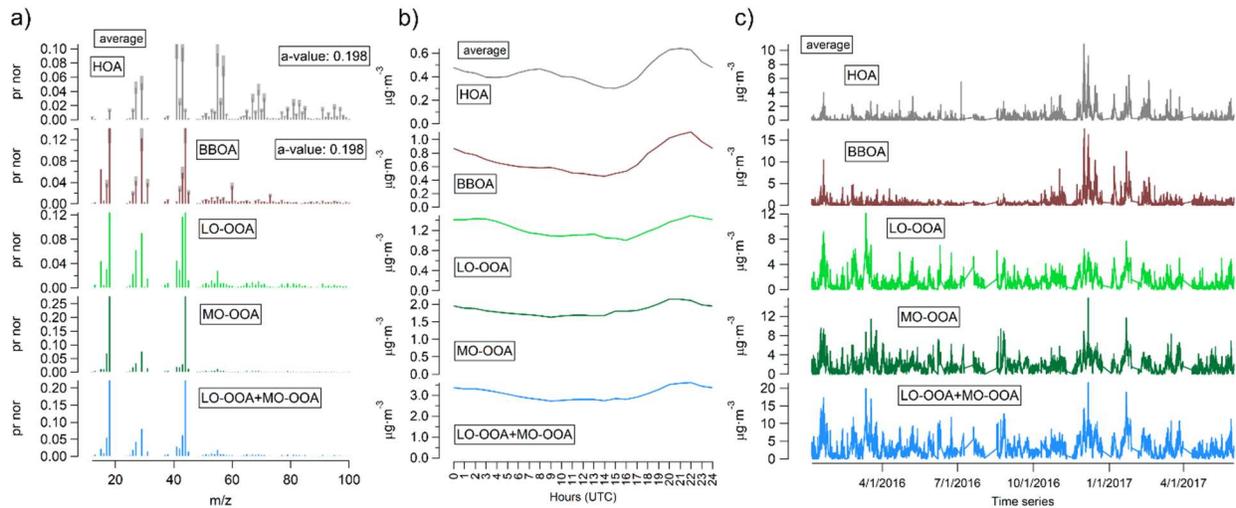


Figure V.4: a) Profils moyens, b) cycles diurnes, et c) séries temporelles des facteurs obtenus au SIRTA par la PMF glissante

L'utilisation d'outils pour le rééchantillonnage comme le Bootstrap, et de techniques qui explorent systématiquement l'ambiguïté rotationnelle comme la valeur  $\alpha$ , génère des répétitions d'un même point de mesure  $i$  dans la solution PMF. La variabilité entre les valeurs que peuvent prendre ces points permet d'évaluer les incertitudes rotationnelle et statistique du modèle (Datalystica Ltd., 2022).

L'erreur du modèle a ainsi été estimée pour chaque facteur selon la formule suivante (Datalystica Ltd., 2022) et sa valeur est indiquée dans le Tableau V.3:

$$error_i = 100 \cdot \left( \frac{spread}{mean} \right)_i \quad (V.1)$$

Tableau V.3: Erreur totale des facteurs de PMF glissante, calculée selon l'équation (V.1)

Facteur	HOA	BBOA	LO-OOA	MO-OOA	OOA
Erreur totale	16 %	17 %	40 %	29 %	23 %

Ces valeurs sont raisonnables et proches des valeurs moyennes des erreurs pour tous les sites du projet COLOSSAL (Chen et al., 2022). De plus, on s'attend à des valeurs d'incertitude plus importantes pour les facteurs secondaires par rapport aux primaires (Chen et al., 2022). Les diagrammes de dispersion permettant d'obtenir les valeurs de ces erreurs sont présentés en Figure C.1.

La contribution des facteurs par saison (printemps = mars, avril, juin ; été = juin, juillet, août ; automne = septembre, octobre, novembre ; et hiver = décembre, janvier, février) est indiquée sur la Figure V.5. A noter que les saisons printemps et hiver contiennent les données des mois concernés des deux années (2016 + 2017).

V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

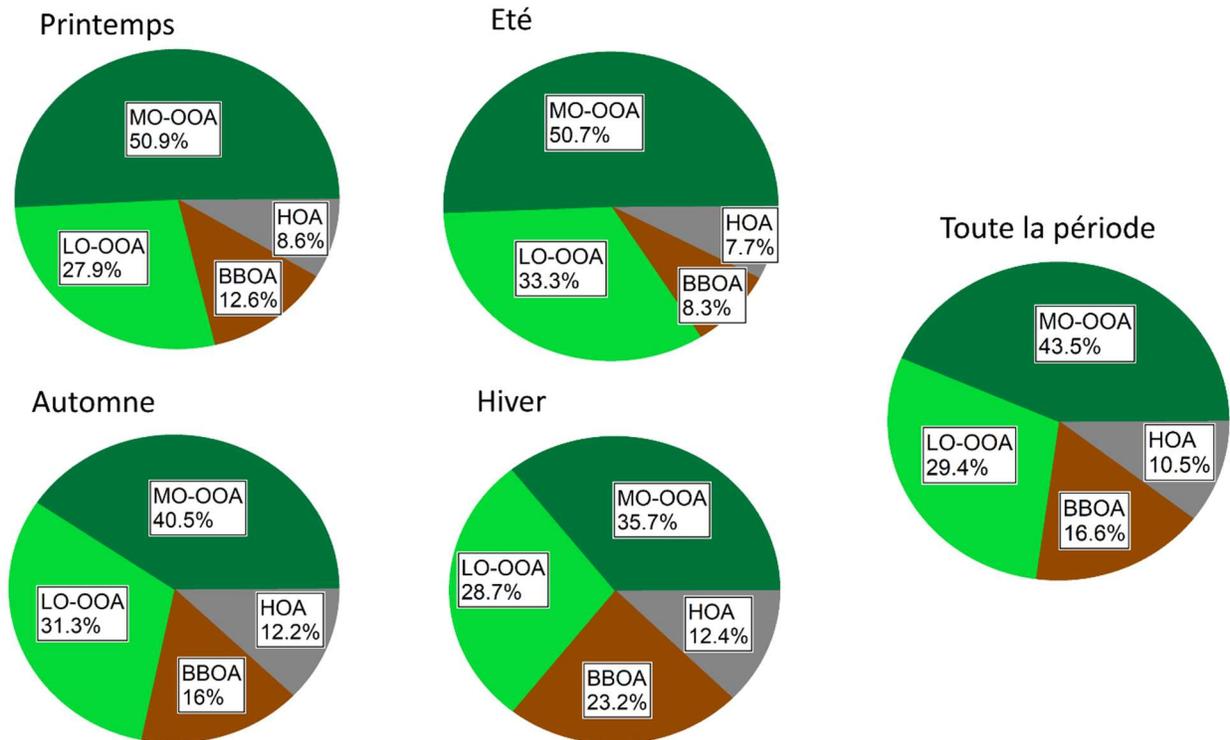


Figure V.5: Contributions des facteurs d'AO obtenus par PMF glissante pour la période 2016-2017 au SIRTA, par saison et pour la période totale.

Comme attendu, les contributions des facteurs primaires, et particulièrement du BBOA, varient de manière importante entre les saisons avec une contribution maximale du BBOA en hiver, due au chauffage au bois résidentiel, source de pollution importante en Ile-de-France (Favez et al., 2009; Bressi et al., 2013 ; Airparif, 2022). A l'inverse, les contributions des facteurs secondaires augmentent en été, mais elles varient peu d'une saison à l'autre. A titre de comparaison, les contributions des facteurs par saison pour la PMF classique sont données en Figure C.2.

Une manière d'interpréter les résultats de PMF est de tracer le diagramme de dispersion entre la fraction de f44 (la fraction de la  $m/z$  44 par rapport à la somme des  $m/z$ ) et de f43 des facteurs secondaires. Ce type de graphique a été introduit par Ng et al. (2011b), notamment avec le tracé de 2 segments constituant le « triangle de Sally », qui définissent l'espace théorique dans lequel se situent (ou non) les points des facteurs. A noter que ce triangle a été déterminé à partir de données AMS, et non ACSM. Ce diagramme permet d'évaluer le degré d'oxydation de ces facteurs, et donne des indications additionnelles sur les sources. Les diagrammes de dispersion ont été tracés pour chaque saison et pour la période totale sur la Figure V.6 :

## V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

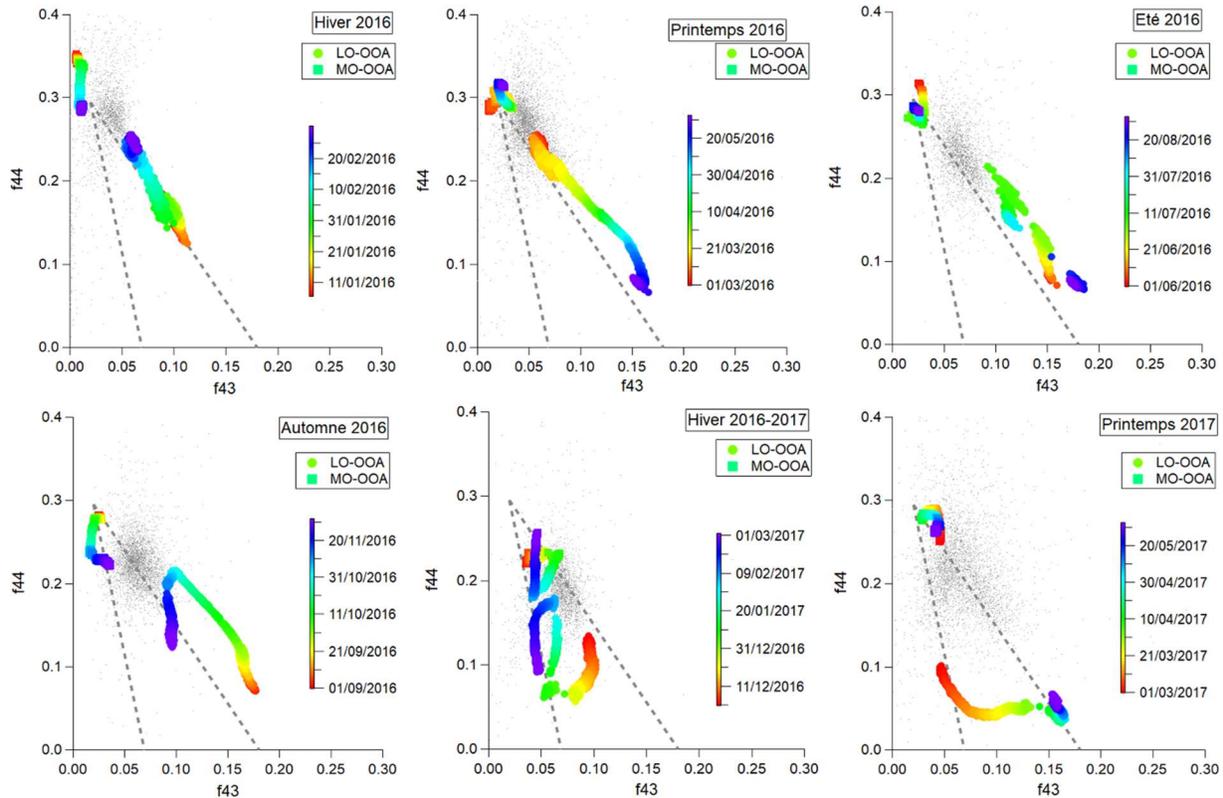


Figure V.6: Diagrammes de dispersion de  $f_{44}$  en fonction de  $f_{43}$  pour les facteurs secondaires (LO-OOA et MO-OOA) par saison et pour la période totale. Les points gris sont les points de l'AO mesuré.

La séparation des facteurs LO-OOA et MO-OOA est assez marquée, avec MO-OOA situé plutôt en haut à gauche (contributions relativement importantes de  $m/z$  44 et faible de  $m/z$  43), tandis que LO-OOA est plutôt situé dans la partie basse du triangle (avec une contribution assez faible de  $m/z$  44). Lorsque LO-OOA est influencé par les émissions du chauffage au bois, les points de ce facteur sont situés à gauche du triangle de Sally ; tandis que quand LO-OOA est influencé par des émissions biogéniques, les points sont situés à droite (Chen et al., 2022; Canonaco et al., 2015; Ng et al., 2011b; Heringa et al., 2011), avec des contributions respectivement plus forte et plus faible de  $m/z$  43.

L'une des opportunités offertes par la PMF glissante est de pouvoir suivre l'évolution de  $f_{44}/f_{43}$  au cours du temps, en particulier du début à la fin d'une même saison. Par exemple, pour le printemps, LO-OOA se déplace progressivement de la gauche vers la droite, avec l'influence croissante de la source biogénique sur ce facteur et le passage d'un LO-OOA plus oxydé vers un LO-OOA moins oxydé. LO-OOA en février et mars 2016 est particulièrement oxydé, pouvant indiquer un mélange avec MO-OOA. Durant l'automne 2016, LO-OOA devient plus oxydé avec le temps, indiquant une contribution

anthropique probablement de plus en plus marquée à mesure que l'on se rapproche de la période de chauffe la plus importante. En effet, en hiver le profil du BBOA primaire attendu est attendu très riche en  $m/z$  44 au SIRTa avec l'ACSM utilisé (Fröhlich et al., 2015a).

#### **V.2.1.2. Comparaison avec les résultats saisonniers**

Les résultats obtenus par cette nouvelle méthode ont été comparés avec ceux obtenus par la méthode classique (Zhang et al., 2019). Pour cela, les moyennes mensuelles ont été étudiées, pour tous les facteurs ensemble (Figure V.7) ou pour chaque facteur séparément (Figure C.3) pour les deux méthodologies de PMF. Pour les facteurs primaires, notamment pour le BBOA (Figure C.3 a), on obtient une différence de niveaux entre l'été et l'hiver plus importante pour la PMF classique que la PMF glissante, ce qui semble mieux décrire cette source, puisque l'on s'attend à ce qu'elle augmente fortement en hiver avec l'utilisation du chauffage au bois (Zhang et al., 2019).

Pour les facteurs les plus oxydés, la PMF glissante indique des moyennes mensuelles de MO-OOA et LO-OOA assez similaires entre elles (Figure C.3 b), tandis qu'avec la PMF classique, LO-OOA est plus important en été et en automne, suggérant l'influence de la source biogénique pour ce facteur, tandis que MO-OOA augmente en hiver et au printemps, pouvant être expliqué par l'influence des sources anthropiques (Zhang et al., 2019). Ce résultat suggère que les sources biogéniques et anthropiques sont mieux distribuées entre les facteurs secondaires dans le cas de la méthode classique.

Le Tableau V.4 détaille les corrélations obtenues entre les facteurs et les traceurs externes, pour les différentes saisons et l'ensemble de la période, pour la méthode glissante (G, pour Glissante) et classique (S, pour Saisonnière).

V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

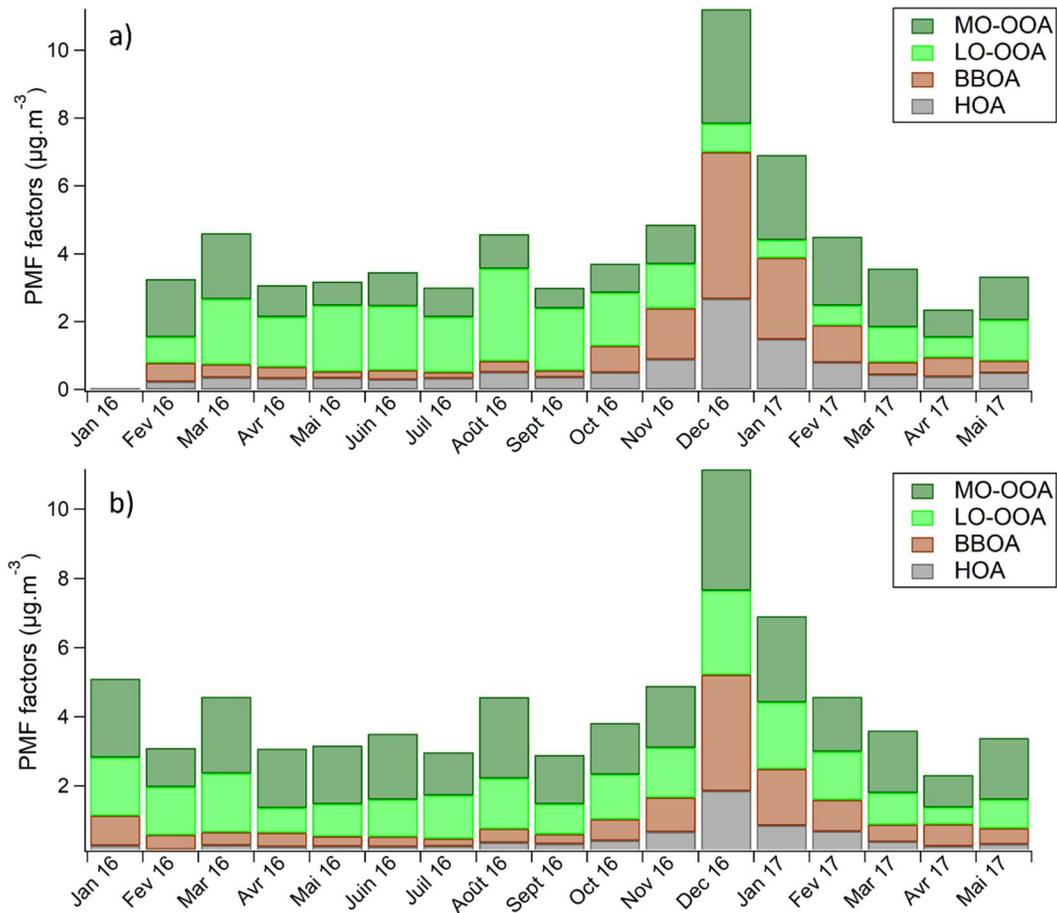


Figure V.7: Niveaux et contributions par mois des facteurs AO au SIRTA obtenus a) par PMF classique et b) par PMF glissante

Tableau V.4: Corrélations avec des marqueurs externes des facteurs de PMF glissante (G) et saisonnière (S) pour les différentes saisons et pour la période entière

R <sup>2</sup>	HOA vs BC <sub>ff</sub>		HOA vs NO <sub>x</sub>		BBOA vs BC <sub>wb</sub>		LO-OOA vs NO <sub>3</sub>		MO-OOA vs SO <sub>4</sub>	
	G	S	G	S	G	S	G	S	G	S
JF 2016	0.56	0.67	0.67	0.76	<b>0.86</b>	<b>0.63</b>	<b>0.73</b>	<b>0.26</b>	<b>0.26</b>	<b>0.70</b>
MAM 2016	0.44	0.45	0.37	0.34	0.34	0.40	0.52	0.40	0.48	0.56
JJA 2016	0.39	0.47	0.23	0.23	0.09	0.05	0.17	0.23	0.34	0.45
SON 2016	0.62	0.59	0.78	0.80	0.81	0.85	<b>0.55</b>	<b>0.18</b>	0.29	0.16
DJF 2016-2017	0.63	0.68	0.75	0.74	<b>0.78</b>	<b>0.86</b>	<b>0.74</b>	<b>0.23</b>	0.33	0.31
MAM 2017	0.57	0.48	0.54	0.44	0.32	0.29	0.11	0.06	0.24	0.18
2016-2017	0.54	0.56	0.56	0.55	0.53	0.51	0.47	0.23	0.32	0.39

## V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

Pour les facteurs primaires, les deux approches donnent des corrélations similaires ; pour le BBOA la corrélation est plus importante en hiver 2016 pour la PMF glissante, mais en hiver 2016-2017 elle plus importante pour la PMF classique. Les différences entre les résultats des deux méthodes sont plus importantes pour les facteurs considérés comme majoritairement secondaires : LO-OOA corrèle davantage avec  $\text{NO}_3^-$  pour la méthode glissante, notamment en hiver, tandis que MO-OOA corrèle davantage avec  $\text{SO}_4^{2-}$  pour la méthode classique, surtout en hiver 2016. Cela pourrait indiquer que les sources anthropiques en hiver sont davantage attribuées au facteur LO-OOA avec la méthode glissante. A partir de ces résultats, il est difficile de tirer des conclusions sur la meilleure méthode des deux. Toutefois, une discussion plus globale est présentée en fin de chapitre.

Les diagrammes de dispersion de f44/f43 pour LO-OOA et MO-OOA ont également été comparés entre les deux méthodes pour chaque saison, et tracés sur la Figure V.8 ci-dessous.

Pour la plupart des saisons, les deux méthodes donnent des résultats proches, montrant une bonne séparation des deux facteurs. Le point correspondant à MO-OOA obtenu par la méthode classique est situé davantage à l'extrême du diagramme pour le printemps et l'été 2016 que celui de la PMF glissante, pouvant suggérer une meilleure séparation des deux facteurs. En revanche, pour l'hiver 2016, les deux méthodes donnent des résultats différents, comme le montrait la comparaison des corrélations avec les traceurs externes (Tableau V.4). Le facteur LO-OOA obtenu par la PMF classique est situé plus à gauche du diagramme de dispersion, indiquant une influence du chauffage au bois, par rapport au facteur LO-OOA de la PMF glissante. Cette différence pourrait être expliquée par le fait que pour cette saison, le mois de décembre 2015 n'est pas pris en compte pour la PMF glissante, alors qu'il est pris en compte pour la PMF classique. Il y a également une différence pour les facteurs LO-OOA du printemps 2017, pour la méthode glissante, l'évolution au sein de la période est visible, passant de l'influence du chauffage au bois vers l'influence biogénique, tandis que pour la PMF classique, seule l'influence biogénique est capturée.

## V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

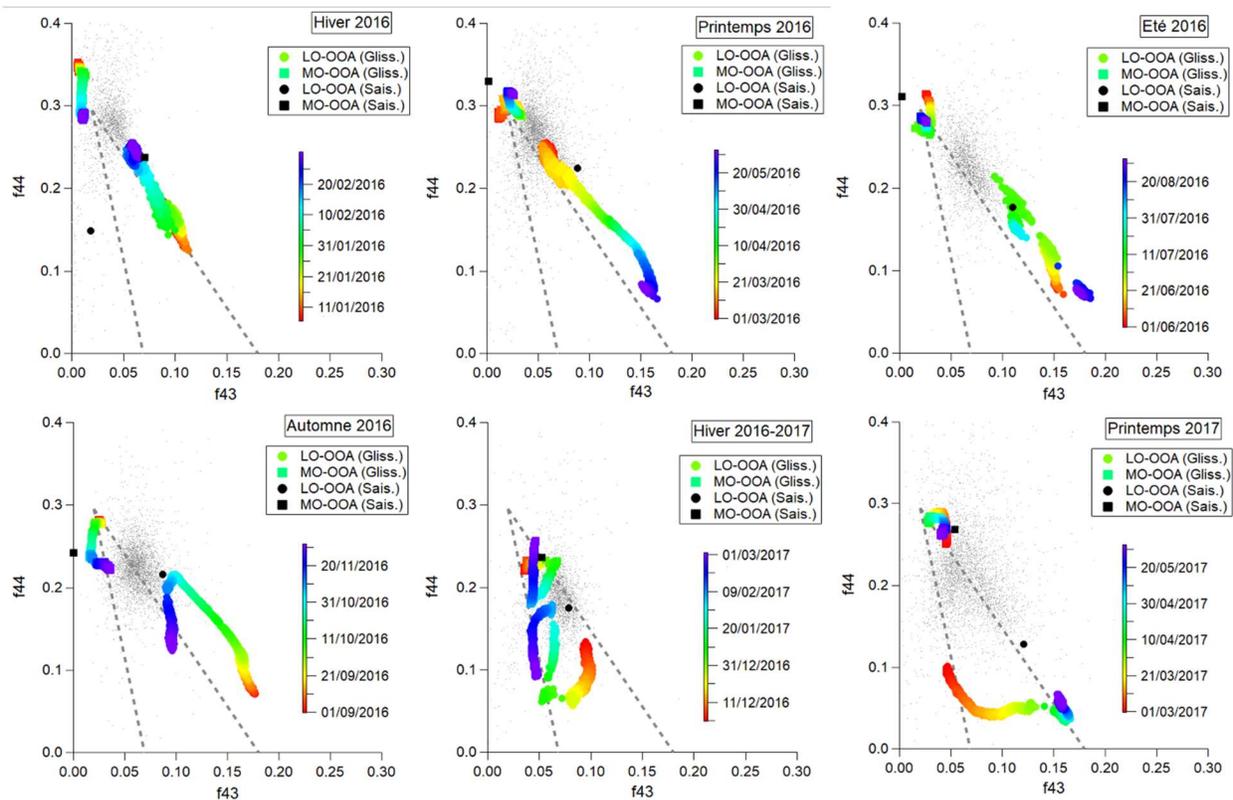


Figure V.8: Diagramme de dispersion de f44 et f43 pour les facteurs AO obtenus par PMF classique et glissante pour chaque saison

Pour vérifier l'attribution de l'aérosol organique aux différents facteurs en sortie de PMF, la différence entre l'AO modélisé par PMF (classique et glissante) et l'AO mesuré est évaluée. Cette différence est très faible pour les deux méthodes, les diagrammes de dispersion correspondants sont tracés sur la Figure V.9. Pour la méthode glissante, les points sont davantage centrés autour de la droite de régression et le  $R^2$  est plus élevé, même si les valeurs de  $R^2$  et les coefficients de la droite sont très proches de 1 pour les deux méthodes.

La moyenne de l'AO mesuré sur la période d'étude est de  $4.38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , la moyenne de l'AO modélisé par la PMF classique est de  $4.17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  et celle de l'AO modélisé par la PMF glissante est égale à  $4.20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ .

## V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

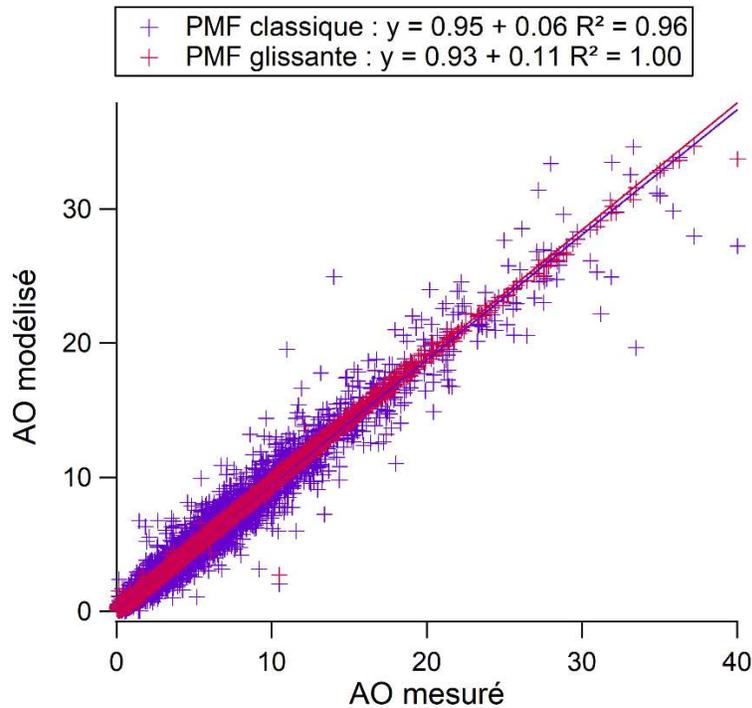


Figure V.9: Comparaison de l'aérosol organique total modélisé selon la méthode classique ou glissante par rapport à l'AO total mesuré

Dans la partie suivante, les résultats obtenus par PMF glissante pour la station du SIRTA sont mis en perspectives avec ceux obtenus pour tous les sites d'Europe ayant participé au projet COLOSSAL.

### V.2.2. Variabilité spatiale de l'aérosol organique en Europe

Les résultats du projet montrent que partout en Europe l'aérosol organique primaire est plus important en hiver qu'au cours de la saison chaude (Chen et al., 2022). Cela est dû aux sources plus importantes, comme le chauffage au bois résidentiel, à la couche limite plus basse, limitant la dispersion des polluants, ainsi qu'à moins de photochimie qu'en été, empêchant les polluants de se transformer dans l'atmosphère. Également, les contributions d'aérosol organique primaire augmentent avec l'augmentation de la masse totale d'AO dans la plupart des régions polluées (Figure C.4), suggérant l'importance des sources primaires lors des pics de pollution (Chen et al., 2022) en particulier en hiver (Petit et al., 2015; Foret et al., 2022).

D'autres facteurs primaires sont résolus dans d'autres sites, comme l'aérosol organique provenant de la cuisson (COA), qui est obtenu dans plusieurs villes, l'AO

V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

provenant de la combustion du charbon (CCOA), qui sort notamment en Pologne et en Allemagne ; en Pologne où le charbon est utilisé pour le chauffage résidentiel et en Allemagne, où il arrive transporté de Pologne et d'autres pays de l'Est. Ces résultats confirment que la réduction des combustibles fossiles pour le chauffage résidentiel serait une force considérable pour atténuer les niveaux de particules fines en Europe, surtout en hiver.

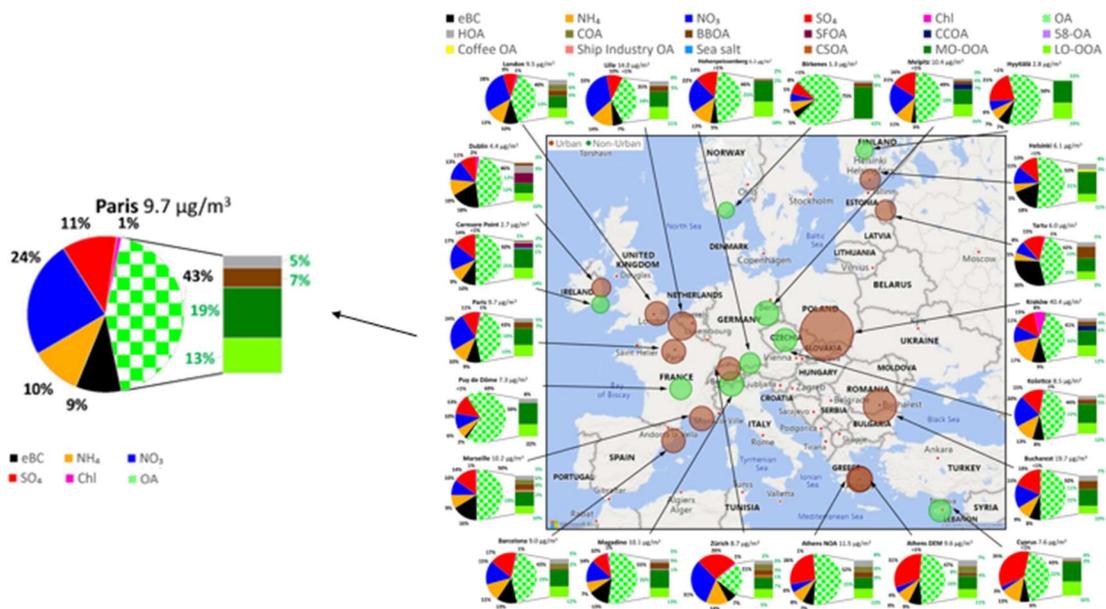


Figure V.10: Carte européenne des sites participant au projet COST COLOSSAL et contributions des composants des  $PM_{10}$  et des facteurs résolus par PMF glissante (Chen et al., 2022). Les contributions de l'aérosol organique pour Paris correspondent à celles de la Figure V.5.

L'aérosol organique secondaire, considéré comme correspondant aux facteurs les plus oxydés, est globalement majoritaire en Europe (voir Figure V.10) et est déconvolué en deux fractions principales (i.e. LO-OOA et MO-OOA) qui varient spatialement au sein de l'Europe. Les diagrammes de dispersion de f44/f43 pour ces deux facteurs montrent que, globalement, les LO-OOA de tous les sites se déplacent vers la droite sur le triangle de Sally durant l'été, lorsque la source principale devient biogénique (Figure C.5). Cependant, les facteurs MO-OOA des divers sites montrent une variabilité spatiale importante, due aux processus d'oxydation complexes et différents selon les régions et aux conditions météorologiques variant également (Chen et al., 2022).

### V.3. Discussion

Dans ce chapitre, nous avons pu étudier l'utilisation de la récente méthodologie « glissante » pour l'analyse des sources par PMF sur des données long-terme de l'aérosol organique. Sur le plan technique, les diverses études utilisant cette technique ont montré son intérêt et sa justesse (Canonaco et al., 2021; Chen et al., 2021, 2022; Chazeau et al., 2022). En revanche, il est nécessaire de connaître au préalable les sources du site étudié, et d'effectuer une première étude « classique » par PMF saisonnière.

Un des principaux avantages avancés pour cette technique est le gain de temps pour l'analyse. Comme évoqué précédemment, puisqu'il est nécessaire d'effectuer au préalable une étude des sources classique, ce gain de temps n'apparaît qu'à partir d'un certain volume de données. C'est pourquoi il n'est probablement pas judicieux d'utiliser la PMF glissante sur un jeu de données de seulement quelques mois, si le nombre de facteurs et les profils des facteurs primaires ne sont pas connus *a priori*.

L'étude de Via et al. (2022) a montré que, globalement, la PMF glissante est capable d'attribuer les principales sources d'un site aussi bien voire mieux que la PMF saisonnière. Si cette conclusion est particulièrement vraie pour résoudre les périodes inter-saisonnières, sur l'année entière la performance de la PMF glissante par rapport à la PMF classique peut différer d'un site à l'autre.

Pour ce qui est des résultats obtenus et de l'interprétation scientifique qui en est faite, la comparaison entre les résultats des deux types de PMF montre qu'avec la PMF glissante on perd en informations sur les potentielles sources des facteurs les plus oxydés par rapport aux résultats de Zhang et al. (2019). La PMF glissante semble séparer ces facteurs selon leur degré d'oxydation principalement. En revanche, la PMF glissante permet d'apprécier l'évolution temporelle des facteurs oxydés au sein d'une saison, ce que la PMF classique ne peut intrinsèquement pas faire (Figure V.8).

Si cette nouvelle technique peut permettre de gagner du temps dans l'analyse de longs jeux de données, et de mieux modéliser les périodes entre les saisons, elle apporte peu d'informations supplémentaires sur les sources et processus de formation de l'aérosol organique secondaire. En effet, une PMF sur un jeu de données ACSM seul permet de déconvoluer la fraction secondaire uniquement selon le degré d'oxydation (plus ou moins oxydé). Il est attendu que les facteurs oxygénés proviennent de sources biogéniques en été et anthropiques (en particulier du chauffage au bois) en hiver, mais les contributions et processus exacts sont encore peu connus. De plus, il a été montré qu'avec une étude PMF sur les mesures ACSM seulement, le facteur HOA peut avoir une contribution

## V. Méthodologies et application de la PMF « glissante » pour la détermination des sources de l'aérosol organique

d'autres sources primaires (i.e. combustion de biomasse) (Zhang et al., 2019). Pour cela, une technique mise en avant par plusieurs études est l'ajout de marqueurs organiques externes en entrée de PMF pour tenter de mieux attribuer les sources (Slowik et al., 2010; Galvão et al., 2020; Crippa et al., 2013b; Srivastava et al., 2019). Dans le chapitre suivant, un jeu de données combinant les mesures de l'AO par l'ACSM et les mesures de COV par PTR-MS sera utilisé pour une analyse de déconvolution des sources sur le site du SIRTA. Les résultats des Chapitres 3 et 5 montrent que les COV et l'aérosol organique au SIRTA ont des sources communes (trafic routier, chauffage au bois); de plus l'utilisation de précurseurs gazeux pourrait aider à mieux spécifier les fractions biogénique et anthropique de l'AOS.



**CHAPITRE VI – ANALYSE PAR PMF  
« COMBINEE » POUR LA  
DETERMINATION DES SOURCES DE  
COMPOSES ORGANIQUES**



## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

Les deux chapitres précédents ont permis d'introduire la méthodologie de détermination des sources par PMF ainsi que ses limites actuelles pour l'étude des sources d'aérosol organique (AO) mesuré par spectrométrie de masse sur le long terme. En particulier, que ce soit avec la méthode saisonnière classiquement utilisée, ou la méthode glissante récemment développée et testée sur les données AO du SIRTA, les fractions secondaires et oxygénées restent peu caractérisées, et généralement séparées seulement en deux facteurs : AO oxygéné moins oxydé et AO oxygéné plus oxydé. Pour améliorer cette caractérisation, une technique mise en avant est l'ajout de mesures de précurseurs gazeux (COV) en entrée du modèle PMF, permettant ainsi potentiellement d'obtenir davantage d'informations sur les processus de formation secondaire. Cette méthodologie de PMF sur un jeu de données combinant deux instruments est complexe car elle nécessite de prendre en compte les spécificités de chaque instrument et d'assurer leur représentation équivalente dans le modèle PMF.

Dans ce chapitre, la méthode existante est adaptée et appliquée aux données combinées de COV mesurés par PTR-MS et d'aérosol organique mesuré par ACSM durant l'été 2020 au SIRTA. Le chapitre a été rédigé en format article et en anglais, en vue d'une soumission prochaine. Il est ainsi d'abord constitué d'une introduction rappelant les motivations de l'étude et les précédentes applications de PMF sur un jeu de données combinant deux instruments différents. Après une présentation du site, de l'instrumentation utilisée ainsi que de la préparation des données pour la PMF (calcul des matrices d'erreur), la méthode générale de PMF, son application aux données ACSM et PTR-MS individuellement, ainsi que les résultats obtenus sont exposés. Ensuite, la méthodologie pour la combinaison des mesures des deux instruments en un jeu de données unifié est présentée. Pour cela, le paramètre  $C_{PTR}$  est introduit, permettant de **pondérer les incertitudes du PTR-MS pour assurer une représentation équivalente des deux instruments** dans le modèle. Cette représentation équivalente est évaluée à l'aide des résidus du modèle, où une différence trop importante entre les résidus des deux instruments indique que l'un d'eux est mal modélisé.

La méthodologie consiste alors à **explorer une large gamme de valeurs possibles pour  $C_{PTR}$  tout en examinant les résidus, pour trouver la valeur permettant d'avoir une solution équilibrée**. La toute première étape consiste à chercher les limites extrêmes de  $C_{PTR}$ , où le modèle ne trouve pas de solutions, ou les variables d'un des instruments ne sont pas modélisées. Ensuite, les différentes manières d'examiner les résidus provenant

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

de la littérature sont réunies pour un premier ratissage de  $C_{PTR}$ , permettant d'identifier une gamme plus restreinte où les solutions sont relativement équilibrées entre les deux instruments. Dans cette gamme, les solutions sont alors inspectées manuellement, de manière à déterminer, similairement à une PMF individuelle, le nombre de facteurs et la valeur idéale de  $C_{PTR}$ . Une fois la première solution ainsi identifiée, les facteurs primaires peuvent être contraints pour plus de robustesse, ce qui mène au cas de référence. Celui-ci sert alors de base pour les tests de sensibilité, de stabilité et d'estimation de l'erreur du modèle (bootstrap).

Les facteurs obtenus sont alors discutés, en termes d'empreinte chimique et de variabilité journalière ; les variables externes disponibles sont également utilisées pour aider à leur interprétation. Une comparaison entre les facteurs obtenus par la PMF combinée et ceux des PMF individuelles permet d'évaluer la valeur ajoutée de cette nouvelle méthodologie. Enfin, les conclusions de cette étude et les perspectives qu'elle ouvre sont discutées.

Pour faciliter la compréhension de cet article, des encadrés grisés en fin de sections mettent en évidence les informations les plus importantes à retenir.

### VI.1. Introduction

Atmospheric aerosols have significant impacts on health, air quality and climate (Daellenbach et al., 2020; Kroll et al., 2020; IPCC, 2021), which mainly depend on their sizes and chemical composition. Therefore, to best mitigate their levels and impacts, it is crucial to accurately investigate their variability, composition, and sources over time. Organic aerosol (OA) is a major component of aerosols and constitutes 23-75% of submicron particles in Europe (Chen et al., 2022). Primary OA (POA) originates directly from combustion sources such as fossil fuel, cooking activities, or biomass burning, while secondary OA (SOA) is formed in the atmosphere partly through oxidation and condensation of gaseous precursors, namely volatile organic compounds (VOC) (Kroll and Seinfeld, 2008; Hallquist et al., 2009). Oxygenated OA, considered as a surrogate of secondary, usually dominates the composition of OA, especially in summer (Zhang et al., 2019; Chen et al., 2022). During this season, the biogenic source can contribute around 30-40% to VOC concentrations in Paris for instance (Baudic et al., 2016; Airparif, 2022). Among biogenic VOC, isoprene and monoterpenes are known to be SOA precursors (Carlton et al., 2009; Budisulistiorini et al., 2013; Mahilang et al., 2021; Han and Jang, 2023). Road traffic and residential (e.g., wood burning) activities are also contributing to VOC

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

levels in urban environments, especially aromatic compounds, which were identified as potential SOA precursors (Li et al., 2021). The involved formation mechanisms include photochemistry, aqueous-phase oxidation, as well as heterogeneous reactions (Delmas et al, 2005; Xu et al., 2015, 2017; Gilardoni et al., 2016), but the exact sources and processes for the formation of SOA still remain poorly understood.

Positive matrix factorization (PMF) is a widely used technique for source apportionment of ambient pollution. PMF is a bilinear receptor model which resolves measured mass spectral time series as a linear combination of factor mass spectra and the temporal variation of their concentrations (Paatero and Tapper, 1994). These factors can be related to emission sources or physicochemical properties or processes. This approach can be applied to organic mass spectra obtained from online instruments such as Aerosol Mass Spectrometer (AMS, Aerodyne) or Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM, Aerodyne). PMF can successfully apportion and quantify POA sources based on specific chemical signatures, such as hydrocarbon-like OA (HOA), biomass burning OA (BBOA), cooking-related OA (COA) or coal combustion OA (CCOA) (Chen et al., 2022). However, SOA is usually reported as the main component of oxygenated OA (OOA) and separated based on its volatility as semi volatile OOA (SV-OOA) and low volatile OOA (LV-OOA) or based on its oxidation degree as less oxidized OOA (LO-OOA) and more oxidized OOA (MO-OOA).

The combination of datasets from different measurement techniques has been shown to be a promising way to improve the separation and apportionment of OA factors (Slowik et al., 2010; Sun et al., 2012; Healy et al., 2013; Crippa et al., 2013b; McGuire et al., 2014; Huang et al., 2014; Petit et al., 2014). Most recent studies have combined AMS/ACMS data with molecular markers from filter measurements (e.g., Srivastava et al., 2019), or with EESI-TOF data (Tong et al., 2022). This allowed a good characterization of secondary OA. However, filter measurements have a low temporal resolution (24 hours) and EESI-TOF instruments are not easily deployable, nor suitable for measurements over long periods of time (> 6 months). Taking advantage of continuous measurements, the first attempt in combining AMS data with co-located organic measurements was achieved with PTR-MS (proton-transfer-reaction mass spectrometer) data. This approach led to additional information on some photochemical processes responsible for secondary OA factors in Toronto (Slowik et al., 2010). This approach was performed in Paris as well during the Megapoli 2009 summer campaign, allowing to resolve SOA factors linked to daytime and nighttime processes (Crippa et al., 2013b) and appealing for further development of this methodology. This method is challenging as both instruments ought to be balanced in the PMF model, while their specificities must be taken into account.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

Near-continuous PTR-MS measurements are available in colocation with ACSM monitoring since January 2020 at the suburban SIRTA station in the Paris region (Simon et al., 2022), and are used here for a combined OA/VOC PMF analysis. Compared to previous studies, both mass spectrometers used here (i.e., PTR-MS and ACSM) are designed for continuous monitoring using robust but simple techniques, with low mass-to-charge ratio ( $m/z$ ) resolution from quadrupole spectrometer measurements. Due to the exploratory nature of this study, a 3-month period was selected to investigate various origins of SOA, including significant biogenic sources. This period corresponds to summer 2020, which notably comprised short-term heat wave periods. The previously developed methods for combining measurements in PMF analysis were adapted to best apportion OA sources from our ACSM-PTRMS dataset.

### VI.2. Instrumentation

Measurements were conducted at the SIRTA observatory (Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique, 48.71°, 2.16°E, 162 m above sea level), which is located 20 km southwest from Paris (France) and is part of the European Aerosols, Clouds, and Trace Gases InfraStructure (ACTRIS, actris.eu). Long-term, in-situ observations of aerosols and reactive gases are provided at this site to characterize the atmospheric chemistry and air quality of the Paris region (Haefelin et al., 2005; Petit et al., 2015; Dupont et al., 2016).

#### VI.2.1. ACSM

Long-term measurements of a quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitor (Q-ACSM, Aerodyne Inc.) allow the assessment of major non-refractory submicron aerosol chemical species, i.e., organic matter (OM), nitrate ( $\text{NO}_3$ ), sulfate ( $\text{SO}_4$ ), ammonium ( $\text{NH}_4$ ), and chloride (Cl) since November 2011. The operating principle of the instrument is described in Ng et al. (2011a), while its setup at SIRTA and first years' results are thoroughly described in Petit et al. (2015) and Zhang et al. (2019). Briefly, fine aerosol is sampled through a critical orifice of 100  $\mu\text{m}$  diameter at the inlet of the ACSM's aerodynamic lens. The submicron particles are then flash vaporized at about 600°C and subsequently ionized with electron impact ionization at 70 eV. Finally, fragments are eventually separated by quadrupole and detected. The time resolution of the ACSM instrument during this study was 30 minutes, with a scan rate of 0.2s per amu (atomic mass unit) from mass-to-charge ratio ( $m/z$ ) 12 to 150 amu. Calibrations of the detector response to a solution of ammonium nitrate are performed regularly (typically every 6

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

months) and the instrument participated in ACTRIS intercomparisons at SIRTA in 2013, 2016, 2018 and 2022 (Crenn et al., 2015; Freney et al., 2019).

The mass-to-charge ratios of organic fraction are used as input for the PMF, while the inorganic compounds and total organic matter (OM) are used as external tracers, based on the fragmentation table from Allan et al. (2004).

### VI.2.2. PTR-MS

Co-located VOC measurements are performed using a Proton-Transfer-Reaction Quadrupole Mass Spectrometer (PTR-Quad-MS), which was implemented in January 2020. This technique is described in Lindinger et al. (1998), and its operating conditions at SIRTA are given in Simon et al. (2022). A 6-meter 1/2-inch PFA line enables sampling at 15 meters above ground, with a flow of 8 L·min<sup>-1</sup> ensuring a residence time of about 3 seconds. For long-term measurements at SIRTA, the drift pressure ( $p_{\text{drift}}$ ) is set to 2.2 mbar, drift voltage ( $U_{\text{drift}}$ ) is set to 600 V and drift temperature ( $T_{\text{drift}}$ ) is set to 60°C, resulting in an E/N ratio of 134 Td (ratio of the electric field to the number density of gas in the drift tube).

The PTR-MS was set up in selection mode, where the monitored mass-to-charge ratios ( $m/z$ ) are selected prior to the measurements start. A total of 37  $m/z$  are analyzed, the first 6 being for instrumental diagnostic purposes:  $m/z$  21, 25, 30, 32, 37, 55, 31, 33, 42, 45, 46, 47, 57, 58, 59, 60, 61, 63, 69, 71, 73, 75, 79, 81, 83, 85, 87, 93, 97, 99, 107, 111, 121, 137, 139, 147, 151. The time resolution of the measurements was set to 2.6 min, with a dwell time of 5s per mass for the  $m/z$  of interest. The correspondence between the  $m/z$  and potential compounds was discussed in Simon et al. (2022), especially the seasonal variability of the contributions, and the attributed compounds for this study, in summer 2020, are summarized in Tableau D.1, as well as their mean detection limit and error.

1-hour blank measurements were performed automatically every 13 hours, using a Gas Calibration Unit (GCU, Ionimed Analytik, Austria) with a VOC scrubber. The GCU was also used for calibrations about once a month: a VOC standard mixture (Figure D.1) was injected through the dilution system to perform steps at different volume mixing ratios (VMR, ranging from 1 to 20 ppb).

### VI. 2.3. Other co-located measurements used in the study

A co-located multiwavelength AE33 Aethalometer (Magee Scientific) provides complementary information on equivalent black carbon (eBC) concentrations and sources, as described in Petit et al. (2015) and Zhang et al. (2019). Using the Aethalometer

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

model, eBC was apportioned into its two main combustion sources, i.e. fossil-fuel (BC<sub>ff</sub>) and wood burning emissions (BC<sub>wb</sub>) (Sandradewi et al., 2008; Favez et al., 2010; Sciare et al., 2011; Drinovec et al., 2015). The absorption Angström exponent values in the wavelength range of 470-950 nm used for these calculations were 0.9 and 1.85 for BC<sub>ff</sub> and BC<sub>wb</sub> respectively, based on Petit et al. (2021).

Nitrogen monoxide and dioxide (resp. NO and NO<sub>2</sub>) have been monitored since 2012 using chemiluminescence NO<sub>2</sub>/NO/NO<sub>x</sub> analyzer (model T200UP, Teledyne API, USA). Since the ozone analyzer at SIRTA was not working in this period, ozone data from the Airparif suburban station in Les Ulis (2.165 E, 48.68 N) was used here. A comparison with the ozone measured at SIRTA during other periods had shown similar ozone levels and variability at both stations.

In addition, a measurement campaign took place from 10<sup>th</sup> April to 20<sup>th</sup> July 2020, involving a Time-of-Flight (ToF) PTR-MS (Ionicon, 1000) and two Gas Chromatography instruments, to analyze a wider range of VOCs.

For the PTR-ToF-MS, a heated (50°C) 16-m PFA sampling line with an inner diameter of 9.53 mm was used to sample at the same height as the PTR-Quad-MS. A pump provided a flow of 22 L·min<sup>-1</sup>, thus resulting in a residence time of about 3 seconds. The drift pressure was set to 2.3 mbar, the drift temperature to 80°C and the drift voltage to 411 V, thus resulting in an E/N of 132 Td. A catalytic converter (Zero air generator, Parker, France) enabled to perform blanks manually, once every other working day during the campaign. Calibrations were done about once a month with a standard mixture and using the internal dilution system.

Two gas chromatographs equipped with FID detectors were also deployed. A C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> airmoVOC and a C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> airmoBTX (Chromatotech, Saint-Antoine, France) were set-up next to the PTR-ToF-MS and connected to a 16m stainless steel sampling line. A calibration was performed on the 26<sup>th</sup> of June, by sampling an NPL (National Physics Laboratory, Teddington, UK) standard containing a mixture of hydrocarbons at 5 ppb.

Meteorological data include temperature, relative humidity, wind speed and direction that were measured by sensors 4 km away from our main measurements (Haeffelin et al., 2005; Chiriaco et al., 2018). Photosynthetically active radiation (PAR) measurements are also provided at this site, as well as mixed layer height, measured by Automatic Lidar and Ceilometer and processed with the CABAM algorithm (Melania Van Hove, personal communication, 2021).

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

These measurements are used as external tracers to better understand the obtained factors.

### VI.3. Preparation of the PMF input matrices

Based on the availability of the data from both ACSM and PTR-MS and the high photochemical activity in this season, the selected period ranges from 10<sup>th</sup> June to 26<sup>th</sup> August 2020.

The ACSM concentration and error matrices were prepared using the `acsm_local_1610` software (Aerodyne Research Inc.), based on the calculation algorithm presented in Ulbrich et al. (2009). The error  $\sigma_{diff}$  corresponds to the total difference signal between open beam and closed beam and is estimated by:

$$\sigma_{diff} = \alpha \sqrt{\frac{I_O + I_C}{t_s}} \quad (VI.1)$$

With  $\alpha = 1.2$ ,  $I_O$  and  $I_C$  referring to the signal of the open beam (sample mode) and closed beam (filter mode), respectively; and  $t_s$  the amount of time (in seconds) spent sampling each  $m/z$  (Allan et al., 2003; Ulbrich et al., 2009). For the organic matrix, the error  $\sigma_{OA,ij}$  is calculated by propagating the application of the fragmentation table (Allan et al., 2004) to  $\sigma_{diff}$ , such as:

$$\sigma_{OA,ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^n (\sigma_{diff,ik}^2 \times Org\ frag\ matrix_{kj}^2)} \quad (VI.2)$$

The concentrations and errors are then averaged to hourly resolution.

The VMR for the PTR-MS variables were obtained by subtracting the interpolated blanks to the normalized ion count rates and dividing by the sensitivity, and were further converted into concentrations and hourly averaged (Simon et al., 2022). The error matrix was calculated on the hourly averaged data according to the Eq. 3, adapted from the ACTRIS PTR-MS guidelines:

$$\sigma = \sqrt{precision^2 + accuracy^2 + 0.05^2} \quad (VI.3)$$

With

- the precision corresponding to the relative random error of the measurement, calculated as follow:

$$precision = \frac{\sqrt{C_{RH^+}^{ambient} + C_{RH^+}^{blank}}}{C_{RH^+}^{ambient} - C_{RH^+}^{blank}} \quad (VI.4)$$

VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

with  $C_{RH^+}^{ambient}$  and  $C_{RH^+}^{blank}$  the ambient and blank count values, respectively

- the accuracy of the systematic error related to the calibration system, calculated following:

$$accuracy = \sqrt{err_{GCU}^2 + err_{calib}^2} \quad (VI.5)$$

with  $err_{GCU} = 10\%$  and  $err_{calib}$  the error in the standard bottle

- and the remaining 5% take into account the humidity.

Furthermore, the detection limit (DL) was calculated as:

$$DL_{RH^+,i} = 3 \times \frac{\sqrt{C_{RH^+}^{blank} \times \tau}}{S_m(RH^+) \times \tau} \quad (VI.6)$$

Here,  $\tau$  corresponds to the dwell time of the ion  $RH^+$ . The detection limits were calculated for the hourly averaged data points directly.

Concentrations below the detection limit are replaced by  $\frac{DL}{2}$  and their respective error is replaced by  $\frac{5 \times DL}{6}$  (Polissar et al., 1998). In addition, missing concentrations are replaced by the median value of the 4 previous points, while the corresponding error is replaced by the maximum error for that ion.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

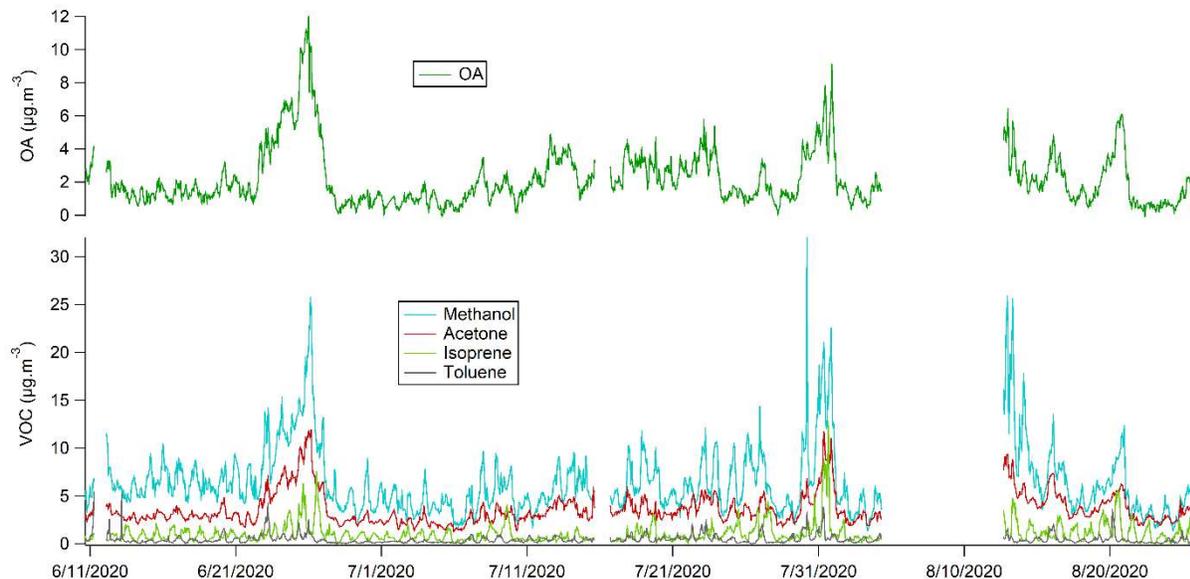


Figure VI.1: Time series of organic aerosol, methanol, acetone, isoprene and toluene for the period of this study (10<sup>th</sup> June to 26<sup>th</sup> August 2020)

The hourly averaged datasets of both instruments were gathered in a single matrix, where data points available for only one instrument are discarded. This results in a single matrix consisting of 1535 data points and including 73 ACSM variables and 31 PTR-MS variables for each of these data points, corresponding to a data coverage of 84 %. The timeseries of organic aerosol by ACSM and methanol, acetone, isoprene, and toluene by PTR-MS are displayed on Figure VI.1.

The combined dataset for the study period (10<sup>th</sup> June to 26<sup>th</sup> August 2020) was prepared by first calculating the concentration and error matrices for both instruments and merging them into a combined matrix. This resulted in 1535 data points of 104 variables.

### VI.4. Single-instrument PMF analyses

#### VI.4.1. PMF approaches

The PMF model apportions the observation  $x_{ij}$  (here the ACSM and PTR-MS measurements) into a linear combination of a number of factors  $p$  for each time step  $i$

VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

and variable  $j$  consisting of temporal positive contributions  $g_{ik}$  and static combined mass spectra  $f_{kj}$  (Eq. 7).

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p (g_{ik} \cdot f_{kj}) + e_{ij} \quad (\text{VI.7})$$

$e_{ij}$  is the residual matrix defined as the difference between the input data and the model solution for each point  $ij$ .

The least-squares algorithm solves Equation VI.7 by iteratively minimizing the parameter  $Q$ , which represents the sum of the uncertainty-weighted residuals across the dataset (Paatero and Tapper, 1994; Eq. VI.8).  $Q$  is normalized by  $Q_{\text{expected}}$  and this  $Q/Q_{\text{exp}}$  metric is used to infer the improvement of the solution when increasing the number of factors or across different simulations (Canonaco et al., 2013). In Eq VI.8,  $\sigma_{ij}$  corresponds to the measurement uncertainties.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (\text{VI.8})$$

Data points with a ratio  $\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \gg 1$  will have a high impact on the model iteration because they constitute a large part of  $Q$ . This can be the case with ambient outliers or electronic noise. To prevent these outliers to drive a solution, the PMF model is generally run in "robust mode". Outliers are defined at each iteration of the process based on the ratio  $\left| \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right| > \alpha$ . A value of 4 is recommended for  $\alpha$  in the robust mode (Paatero, 1997). The identified outlier points are then downweighed by the model.

PMF is subject to rotational ambiguity, which leads to different combinations of  $G$  and  $F$  yielding the same  $Q$  values. Some of these solutions could contain mixed or environmentally unreasonable factors. Constraining AMS/ACSM data with *a priori* information (profile or time series) has shown to improve the model performance by isolating the more environmentally interpretable runs (Canonaco et al., 2013; Crippa et al., 2014). In the ME-2 algorithm, source profiles can be used as anchor for the PMF ( $f_j$ ), and the  $a$  value approach determines how much the resolved factors ( $f_{j,\text{solution}}$ ) can vary from the anchor ones:

$$f_{j,\text{solution}} = f_j \pm a \cdot f_j \quad (9)$$

$a$  can have values between 0 and 1, with 0 meaning that the profile is fully constrained, at  $a = 1$  the profile is unconstrained; an  $a$  value of 0.2 means that the solution is allowed 20% deviation from the anchor profile.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

The bootstrap resampling strategy can be used to evaluate the stability of the solution and the statistical uncertainties. This methodology randomly generates new matrices from the input dataset, by duplicating some time points, and deleting other ones (Efron, 1979). The PMF analysis is performed on all these matrices and the variability within a factor of the different obtained solutions allows to estimate the statistical error. Here a bootstrap analysis was performed to ensure the stability of the base case solution, and to assess the PMF errors, by doing 100 repeats.

For OA (ACSM-based), PMF enables to obtain a 3-factor solution with HOA, LO-OOA and MO-OOA. The HOA factor was constrained using a reference profile from Fröhlich et al. (2015a) and an  $\alpha$ -value of 0-0.4. Previous studies at SIRTA identified Marine Organic Aerosols and Cooking Organic Aerosols (Crippa et al., 2013a), 4-factor simulations were thus investigated but it did not result in environmentally reasonable solutions. Compared to the 6-year analysis at SIRTA where BBOA was also identified for the homogeneity with the other seasons (Zhang et al., 2019), here  $m/z$  60 exhibits background signal with little variability (Figure D.2); it was thus decided to discard BBOA from the analysis.

A bootstrap analysis was performed and criteria for runs selection and repositioning were used: correlation of HOA with BC and  $\text{NO}_x$ , repositioning factor 2 as LO-OOA (with higher  $f_{43}$ ) and factor 3 as MO-OOA (with higher  $f_{44}$ ) and ensure  $m/z$  44 > 0 in both OOA factors. It resulted in the best 171 runs selected out of 500.

Regarding VOC source apportionment, the present PMF analysis was performed for the first time using PTR-MS measurements at SIRTA in summer. Since we did not know what to expect, a relatively large range of numbers of factors were tested, and the 6-factor solution was selected. The factors were not constrained because i) no reference profile exists for this season and containing all measured  $m/z$  and ii) the profiles were stable across the simulations.

A bootstrap analysis was also performed, and the criteria used in this case were for the repositioning of the factors using the highest fragment for each factor (that should be > 0) and evaluating the correlation of the traffic factor with BC and  $\text{NO}_2$ . The bootstrap was applied with 100 repeats and 67 out of 100 runs were selected with these criteria.

A single-instrument PMF analysis on ACSM data resulted in a 3-factor solution including constrained HOA and secondary factors which were separated into LO-OOA and MO-OOA. On the other hand, a 6-factor solution was obtained for the PTR-MS PMF; the factors were not constrained and will be discussed in Section VI.4.3.

#### VI.4.2. ACSM-only OA PMF analysis

Three factors are obtained for the single ACSM PMF (hereafter denoted  $PMF_{ACSM}$ ), namely HOA, LO-OOA and MO-OOA (Figure VI.2).

Road traffic is expected to be the main source of HOA in the Paris region during summer, and as a primary traffic factor HOA typically shows a peak in the morning and evening rush hours. Here, however, the diurnal cycle is not as clear with only a peak in the evening/night at 9 PM-1 AM (LT), which could be explained by a factor from mixed sources.

Both OOA factors contain a high signal at  $m/z$  44 identifying them as oxygenated. LO-OOA has substantial contributions from the ion species  $C_nH^+_{2n+1}$  and  $C_nH^+_{2n-1}$ , due to its fresh oxygenation. Its diurnal cycle shows a small increase during the day, suggesting an influence of the condensation of photochemically oxidized gaseous precursors. The  $m/z$  44 fragment dominates the profile of MO-OOA and as a highly processed component, its diel cycle does not show a pronounced variability.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

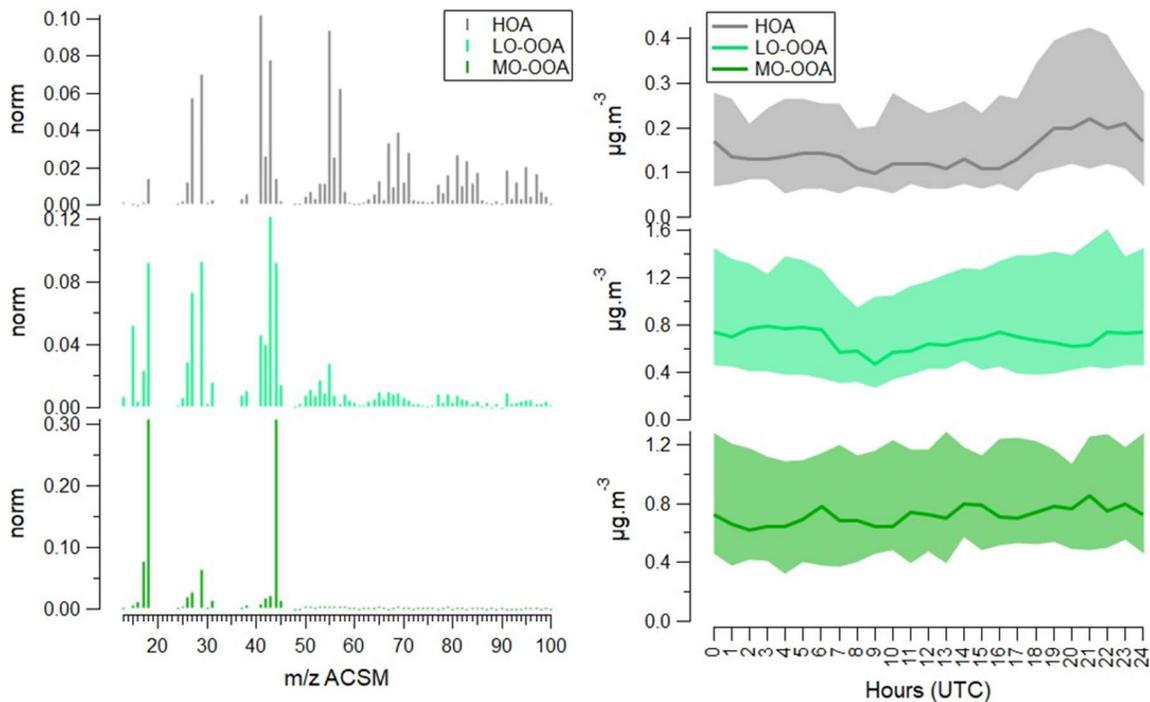


Figure VI.2: Factor profiles and diel cycles for the PMF<sub>ACSM</sub> analysis

The time series of the three factors throughout the season are shown on Figure VI.3, as well as their contribution to total PM<sub>1</sub> OA. An increase is observed at the end of June and around the 31<sup>st</sup> of July, when daytime temperatures exceed 30°C and solar radiation is high, which could result in more photochemical activity.

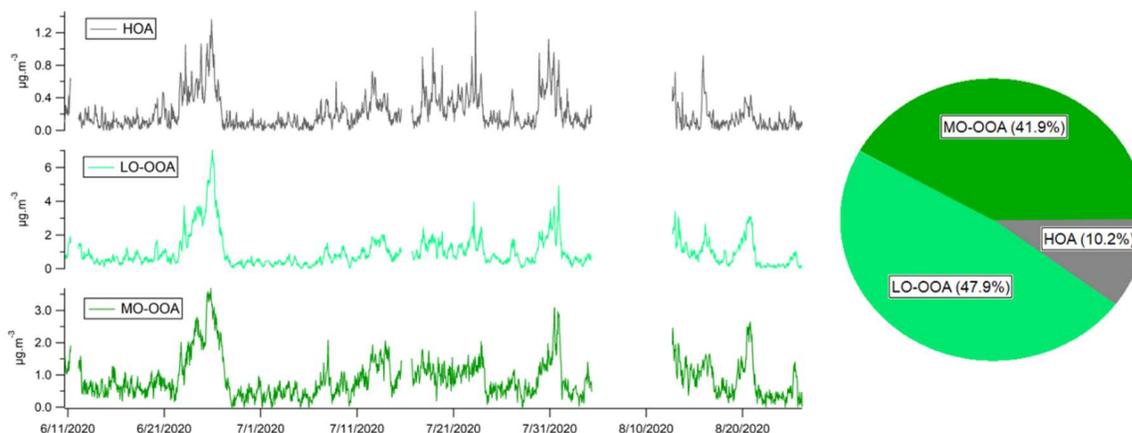


Figure VI.3: Temporal variability and contributions of the factors from the PMF<sub>ACSM</sub> analysis

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

HOA contributes 10.2% to total OA, similar to previous observations in summer (10%; Zhang et al., 2019). However, the analysis on the 2012-2018 ACSM dataset at SIRTA seemed to better separate LO-OOA and MO-OOA as their contributions were different (56% for LO-OOA and 26% for MO-OOA; Zhang et al., 2019) while here they are closer (48% for LO-OOA vs. 42% for MO-OOA). The MO-OOA factors are similar for both cases in terms of  $f_{43}$  and  $f_{44}$ , while for LO-OOA  $f_{43}$  and  $f_{44}$  are different, with  $f_{44}/f_{43}$  of 2 for the 2012-2018 summer average, and 0.8 for the present study (Tableau D.2).

The ACSM-only PMF analysis for summer 2020 identified HOA, LO-OOA and MO-OOA. The absence of an increase of HOA in the morning indicates a potentially mixed factor, LO-OOA is influenced by the condensation of photochemically oxidized gaseous precursors while MO-OOA is a highly processed factor.

### VI.4.3 PTR-MS-only VOC PMF analysis

The single PTR-MS PMF resolved 6 factors that were identified as traffic, biogenic primary, biogenic secondary, oxygenated, nighttime, and background (Figure VI.4). The traffic factor comprises aromatic compounds: toluene ( $m/z$  93), C8-aromatics ( $m/z$  107), and C9-aromatics ( $m/z$  121), and the diurnal cycle shows a small peak in the early morning (6-7 AM local time) and an increase in the evening (from 8 PM LT). While the emissions could correspond to road traffic, the diel variability suggests an important influence of the mixed layer (BL) height (Figure VI.5), with a decrease as soon as the BL rises (9 AM LT) and levels stay high during the night while emissions should be low.

The primary biogenic factor was identified with the high contribution from isoprene ( $m/z$  69), as well as methylvinylketone and methacrolein (MVK+MACR,  $m/z$  71) and monoterpenes ( $m/z$  137). Its diel profile points to a biogenic source, with emissions increasing during the day from 6 AM local time (linked to the increase in solar radiation, and temperature later on).

The secondary biogenic factor was identified with some isoprene oxidation products such as MVK + MACR ( $m/z$  71) of which 67% is explained by this factor, acetic acid ( $m/z$  61),  $C_3H_6O_2$  ( $m/z$  75), methacrylic acid ( $m/z$  87), as well as methanol ( $m/z$  33), acetone ( $m/z$  59) and formic acid ( $m/z$  47). The diel cycle also shows an increase during the day, when photochemical activities oxidize compounds from the biogenic primary factor with a short delay corresponding to isoprene's lifetime (1.4h; Atkinson and Arey, 2003).

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

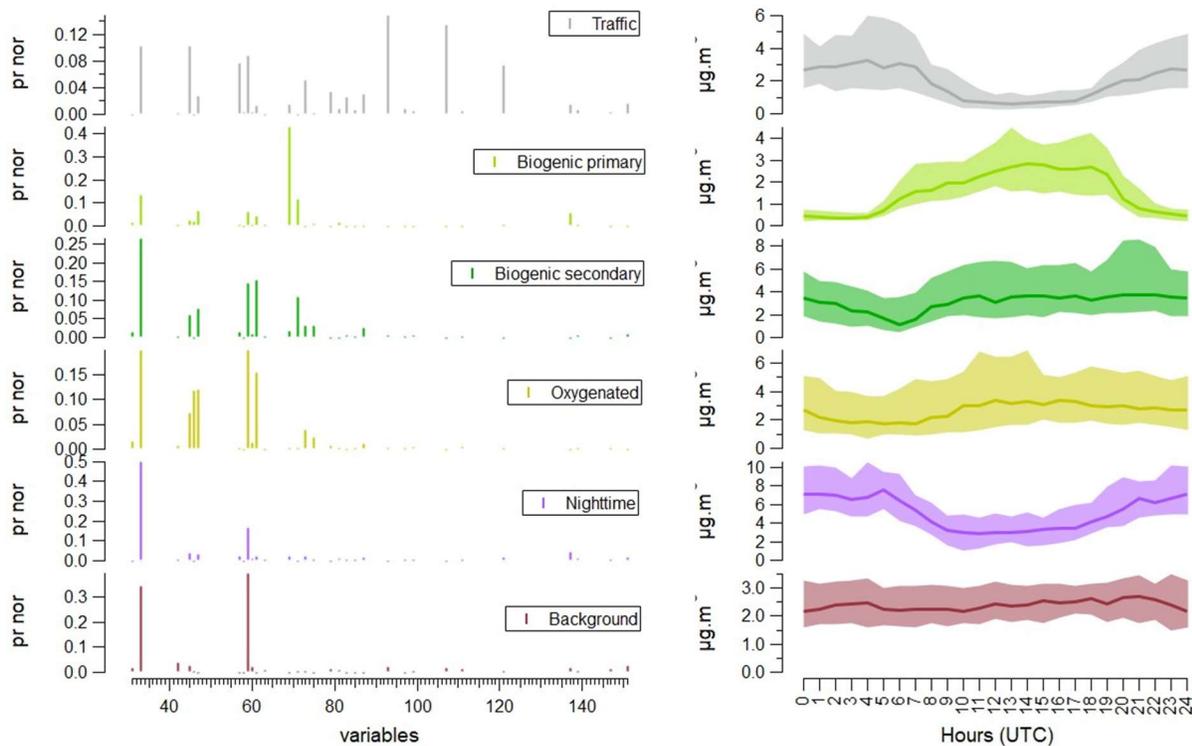


Figure VI.4: Mean factor profiles and diel cycles for the PMF<sub>PTRMS</sub> analysis. On the diel cycle, the line represents the median and the shaded area the interquartile range.

The oxygenated factor also increases during the day and is related to photochemical processes, with similar compounds as the biogenic secondary factor, namely acetic acid, acetone, methanol, and formic acid. These compounds result from multiple processes and have longer lifetimes than MVK and MACR for instance (several days vs few hours). The diel cycle of the oxygenated factor is a little less pronounced than that of biogenic secondary, therefore this factor could originate from longer and/or more regional processes.

The nighttime factor is composed of methanol, acetone and monoterpenes, and has a clear diel pattern, increasing in the evening and in the morning, similar to the traffic factor. This factor cannot be linked to a specific source, as methanol and acetone originate from different sources and process, and monoterpenes have various sources in the Paris region (Borbon et al, in press; Simon et al., 2022). In this study, these compounds contribute 58% to the nighttime factor, 27% to the primary biogenic factor and 10% to the primary traffic factor. The diel cycle of this factor could also be influenced by the boundary layer dynamics. The non-parametric wind regression (NWR) plot shows that this factor comes locally from the East (like the traffic), and from farther sources in the southeast (Figure D.7).

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

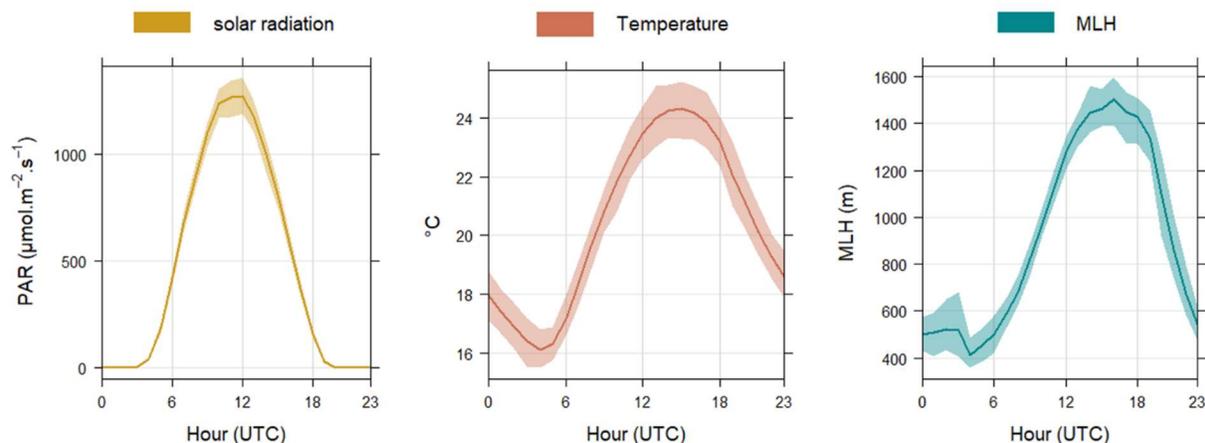


Figure VI.5: Diurnal cycles of solar radiation, temperature, and mixed layer height (MLH)

Finally, the background factor is composed of mainly long-lived species like acetone and methanol and doesn't show a specific diel variability. Moreover, the NWR plot doesn't point in a specific direction, supporting the idea that this is a regional factor.

The time series and contribution of each factor to the total measured VOCs are presented on Figure VI.6. The temporal variability over the whole period is somewhat different to that of OA, except for the oxygenated factor that also increases for a few days at the end of June. The nighttime factor contributes the most to total VOC (27%), followed by secondary biogenic (24%), oxygenated (16%), traffic (13%), background (11%) and primary biogenic (9%). The contributions are quite well distributed.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

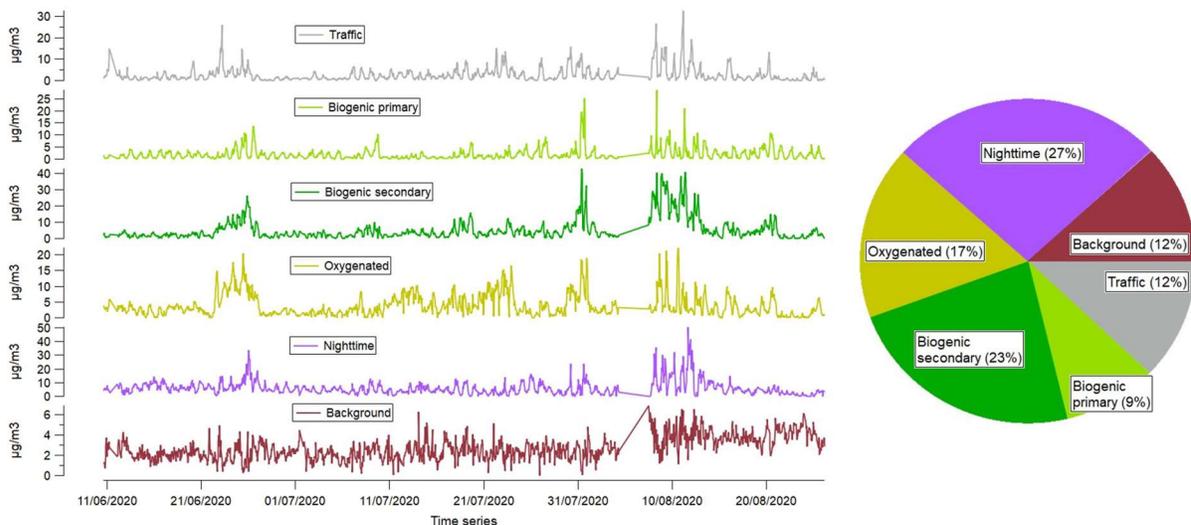


Figure VI.6: Temporal variability and contributions of the factors obtained for the PMF<sub>PTMS</sub> analysis

The PTR-MS-only PMF analysis resulted in 6 factors: traffic, biogenic primary, biogenic secondary, oxygenated, nighttime and background. The primary biogenic factor is mainly linked to isoprene emissions, while biogenic secondary and oxygenated factors are linked to daytime photochemical processes. Monoterpenes were quantified for the first time as 27% from primary biogenic linked to isoprene and temperature, 10% to the traffic source and 58% from a specific nighttime factor.

### VI.5. Combined PMF

#### VI.5.1. Uncertainty weighting factor

In case of a combined dataset from two different instruments, the potential systematic biases in their error calculation could impact the value of  $Q$  (Eq VI.8) differently. Moreover, the stronger internal correlations within the ACSM dataset (due to the important fragmentation associated with hard ionization) than in the PTR-MS can affect the PMF model by driving the apportionment. In the case of a PMF analysis using the originally calculated uncertainties, this can result in one of the instruments being well represented while the other is poorly represented. To avoid this, the instruments' uncertainties are balanced by applying a weighting factor to the error matrix of one of the instruments. This procedure is evaluated afterwards by monitoring the scaled residuals of both instruments to ensure their equivalent representation (Slowik et al., 2010); this evaluation is described in Section 5.2.1. Here, the weighting factor  $C_{PTR}$  is applied to the PTR-MS

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

uncertainty matrix  $\sigma$  (Eq VI.9), which increases or decreases the contribution of the PTR-MS to Q, up- or down-weighting the PTR-MS data in the PMF solver.

$$\sigma'_{i,j=PTRMS} = \frac{\sigma_{i,j=PTR}}{C_{PTR}} \quad (\text{VI.10})$$

$$\sigma'_{i,j=ACS} = \sigma_{i,j=AC} \quad (\text{VI.11})$$

If the robust mode (Section VI.4.1, Eq. VI.8) for outliers' identification is used, it would work against this C-value rescaling, as most of the rescaled PTRMS errors would be tagged as outliers for large C-values and downweighted accordingly by the robust mode mechanism (Slowik et al., 2010). In SoFi Pro, a variable-specific robust mode threshold is applied, so that the outliers are identified and downweighted variable-wise.

For the PMF analysis of the combined ACSM-PTRMS dataset, a weighting parameter,  $C_{PTR}$ , is introduced to up- and downweight the PTR-MS uncertainties in the model input. To tune this parameter, the scaled residuals in the solutions are monitored to ensure an equivalent representation of both instruments.

### VI.5.2. Methodological scheme and base case

The base case is a first solution resulting from a manual exploration of a large scan of  $C_{PTR}$ -values, that will be used for further adjustments and statistical purposes. In this section, the procedure for the instrument weighting evaluation is presented, followed by the methodological scheme to obtain the base case.

#### VI.5.2.1. Instrument weighting procedure evaluation

The first metric developed for the evaluation of balanced solutions consisted in calculating the difference in the absolute scaled residuals  $\overline{\Delta E}$ , as they are supposed to be independent of the measuring instrument (Slowik et al., 2010). All the values (Q,  $\overline{\Delta E}$ ,...) are calculated in SoFi with the original errors and not the weighted ones to consider changes in Q from the model improvement rather than from  $C_{PTR}$  rescaling.

$$\overline{\Delta E} = \overline{\left(\frac{|e_{if}|}{s_{ij}}\right)_{ACSM}} - \overline{\left(\frac{|e_{if}|}{s_{ij}}\right)_{PTRMS}} \quad (\text{VI.12})$$

$\overline{\Delta E}$  should be close to 0 ( $\pm 0.25$ ) to prevent one of the instruments to be over- or under-represented in the model (Crippa et al., 2013b).

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

Recently, a more advanced methodology was developed, to ensure similar weight of the instruments by reproducing the scaled residual histograms obtained for the standalone PMFs (Tong et al., 2022). To evaluate the residuals behavior in the combined PMF regarding the standalone one, an  $F_{overlap}$  metric is calculated which corresponds to the integral overlap between the two probability density functions of both instruments (Eq VI.13; Tong et al., 2022).

$$F_{overlap} = \int \left( P_{PTR} \left( \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right), P_{ACSM} \left( \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right) \right) \quad (\text{VI.13})$$

When a similar behavior is desired for the scaled residuals of both instruments in the combined PMF as in the standalone ones,  $F_{overlap}$  calculated for the combined PMF should be as close as possible to the one calculated for the standalone solutions. An illustration of  $F_{overlap}$  is given in Figure VI.7 below.

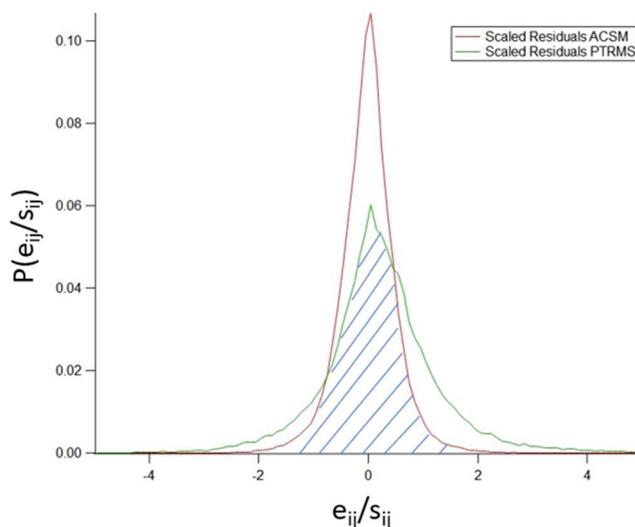


Figure VI.7: Scaled residual histograms of ACSM and PTR-MS, the blue hatched area represents  $F_{overlap}$

This method is particularly suited when combining EESI-ToF-MS data, which identifies specific factors for secondary sources but struggles to well quantify the different factors, with ACSM/AMS data, which provides good quantification of organic aerosol (Tong et al., 2022). In that case, the objective of the combined PMF is to find the same factors as in the standalone EESI-ToF PMF and so the residuals of both instruments should be representative of their best behavior.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

In the present case, the instruments could behave differently or better in the combined PMF than in the standalone solutions. Therefore, we did not especially try to reproduce the exact same behavior as in the standalone PMF, but  $F_{overlap}$  is a good metric to evaluate the representativity of both instruments and how good they are modeled.

To ensure that both instruments are equally represented in the PMF model in the solutions, a metric corresponding to the difference between the averaged absolute scaled residuals of both instruments can be used, as well as the comparison of their scaled residual histograms, and especially the overlap between both.

### VI.5.2.2. Identification of the thresholds in the C-p space

A large panel of C-values is explored, leading to a very high number of different solutions, from which it is difficult to select the more balanced and environmentally explainable one. Here we tested the different methods presented in Section 5.2.1 (Slowik et al., 2010; Crippa et al., 2013b; Tong et al., 2022) and tailored a methodology for our particular dataset. It is worth noting that, throughout all the possible solutions, it might not be reasonable to choose only one and that, depending on the chosen path leading to different results, one might find itself in front of two or more plausible but diverse solutions. Keeping this in mind, we did pursue our most plausible solution, but will discuss different options.

In this section, the step-by-step performed analysis is detailed (Figure VI.8) with a discussion.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

- **Base case**

1. Identification of thresholds in the C-p space for modeled and resolved solution
2. Criteria-approach to find best  $C_{PTR}$  and  $p$  values by monitoring the scaled residuals of both instruments
3. Identification of single solutions to select the base case

- **Final solution**

4. Sensitivity tests to identify a-value range for the constrained profile(s)
5. Bootstrap analysis to infer the stability of the solution and estimate model error

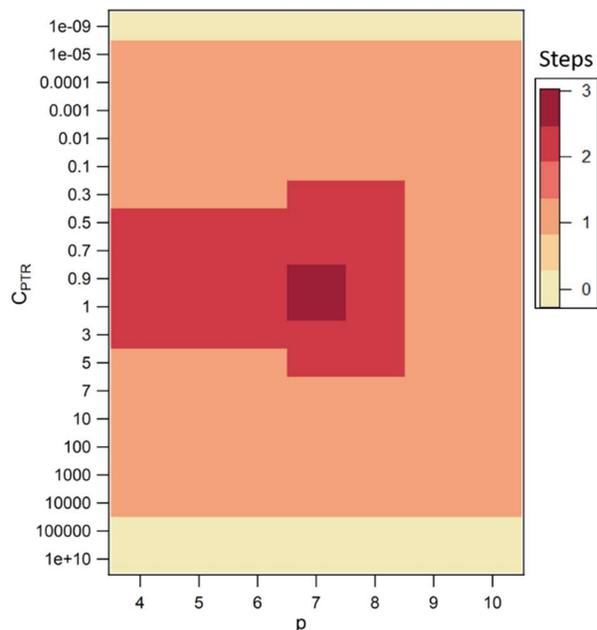


Figure VI.8: Steps to identify and select a base case for the combined PMF and obtain the final solution (left). Selection of  $C_{PTR}$  values at for steps 0 (initial  $C_{PTR}$ -range) to 3, leading to the base case (right)

First, the signal-to-noise ratios are compared between both instruments (Figure VI.9), to ensure that they are of the same order of magnitude, which is here the case. The next step is to identify the thresholds of mathematically possible combinations of  $C_{PTR}$  weighing values and number of factors  $p$ .

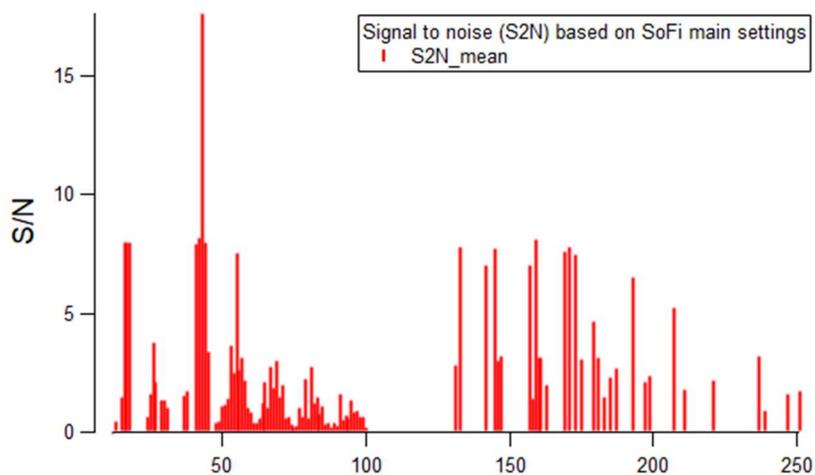


Figure VI.9: Signal-to-noise ratios of a. ACMS and b. PTR-MS variables

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

The various possible solutions are available in a “C-p space” (Figure VI.8), because they are simultaneously dependent of the  $C_{PTR}$ -value and of the number of factors  $p$  (Slowik et al., 2010; Crippa et al., 2013b; Tong et al., 2022). To explore this space and guide the analysis in a specific way, and in order to avoid investigating too many solutions, a narrowing step is needed. Therefore, we first identify the thresholds for the model. The PMF was ran with  $C_{PTR}$ -values ranging from  $10^{-9}$  to  $10^{10}$ , and the scaled residuals histograms were investigated (Figure VI.10). For a  $C_{PTR}$ -value of  $10^{-5}$ , the PTR-MS is poorly modeled, with a very wide histogram (Figure VI.10.a.). On the other hand, for a  $C_{PTR}$ -value of  $10^4$ , similar histograms are obtained for both instruments (Figure VI.10.b.) and they are well distributed around 0. For  $C_{PTR}$ -values lower than  $10^{-5}$ , the PTR-MS variables are not modeled, while for  $C_{PTR}$ -values above  $10^4$ , no solution is obtained. Further tests are therefore performed in the  $C_{PTR}$ -range  $10^{-5}$ - $10^4$ .

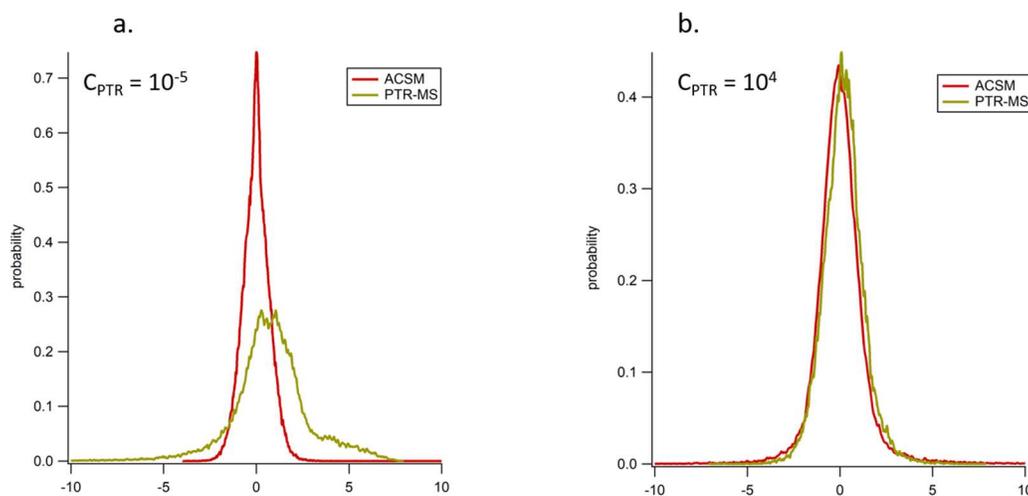


Figure VI.10: Scaled residuals probability histograms for a.  $C_{PTR} = 10^{-5}$  and b.  $C_{PTR} = 10^4$

A wide  $C_{PTR}$  range is first explored (from  $10^{-9}$  to  $10^{10}$ ), and the scaled residuals histograms of both instruments from the solutions are investigated. The range  $C_{PTR} = 10^{-5}$ - $10^4$  is selected by this step, since the values outside of it produce no solution or solutions where the PTR-MS variables are poorly modeled.

### VI.5.2.3. Criteria-approach to find best C and p values

A criteria-approach is used to select plausible solutions and narrowing the  $C_{PTR}$ -value range. At this point the factors are unconstrained, and we do not look at the solutions yet. The criteria used at this step and the thresholds are presented in Tableau VI.1.

Tableau VI.1: Criteria to select the C and p values for the combined PMF

Criteria	Threshold
Foverlap	> 0.6
Total scaled residuals	[-0.1,0.1]
Scaled residuals of $m/z$ 43 (ACSM)	[-0.2,0.2]
$\overline{\Delta E}$	[-0.25,0.25]

A threshold of 0.6 is set for the  $F_{overlap}$  criterion (see Section VI.5.2.1 and Figure VI.10) to ensure that the overlap area is not too small, which would result in one of the instruments being poorly modeled (i.e. PTR-MS, Figure VI.10.a.), this criterion selects runs for  $C_{PTR} \geq 0.3$ . The total scaled residuals monitoring prevents from selecting solutions with too high residuals (including both instruments), meaning that too much of the input is not modeled. This criterion selects runs with for  $C_{PTR} \geq 0.1$ . The criterion for the scaled residuals of  $m/z$  43 is necessary, it is a limiting criterion that will select solutions for  $C_{PTR} \leq 5$ ; for a higher  $C_{PTR}$  value, the scaled residuals of  $m/z$  43 stand out (Figure D.3), which indicates that the ACSM is not well modeled and this is not desirable for a balanced and reasonable solution. As mentioned in Section VI.5.2.1,  $\overline{\Delta E}$  should be comprised between -0.25 and 0.25, which selects solutions for  $C_{PTR} \geq 0.3$ .

Thus, with these criteria, we know that balanced and reasonable solutions are located in a  $C_{PTR}$ -range 0.5-3. These tests were performed for different numbers of factors and the thresholds take this metric into account.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

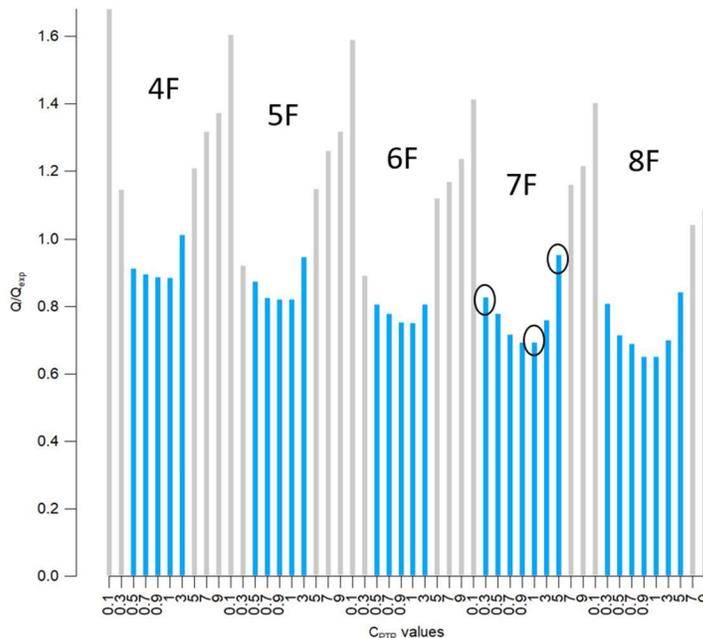


Figure VI.11:  $Q/Q_{exp}$  for the PMF solutions of different  $C_{PTR}$ - and  $p$ -values

The blue bars on Figure VI.11 represent the PMF solutions selected with the criteria from Tableau VI.1, while the gray bars are the rejected solutions.  $Q/Q_{exp}$  varies greatly with  $C_{PTR}$  in this range, especially between  $C = 0.1$ – $0.5$ , and  $C = 3$ – $7$ . Moreover,  $Q/Q_{exp}$  decreases with increasing number of factors by 8% between 4-factor solutions and 7-factor ones and by 6% from 7 to 8 factors, therefore the 7-factor solutions are investigated. Some 8-factor solutions were explored but it resulted in split factors (Figure D.6), 6-factor solutions were also investigated; these two cases are briefly discussed in the supplementary (Figure D.5, Texte D.1).

Based on the metrics presented in Section VI.5.2.1., criteria were used to select only balanced solutions. Scaled residuals and their histograms were compared for both instruments, to make sure that they are similar, while total scaled residuals and the scaled residuals of ACSM  $m/z$  44 were monitored to remain low. This approach ensures that both instruments are well modeled and similarly weighted; the  $C_{PTR}$  range was narrowed down to 0.3-5. In addition, the evolution of  $Q/Q_{exp}$  with the number of factors and the manual exploration of some runs enables to define the ideal number of factors  $p = 7$ .

#### VI.5.2.4. Selection of base case

The circled runs on Figure VI.11 are discussed below and the scaled residuals histograms for both instruments of these solutions are shown on Figure VI.12.

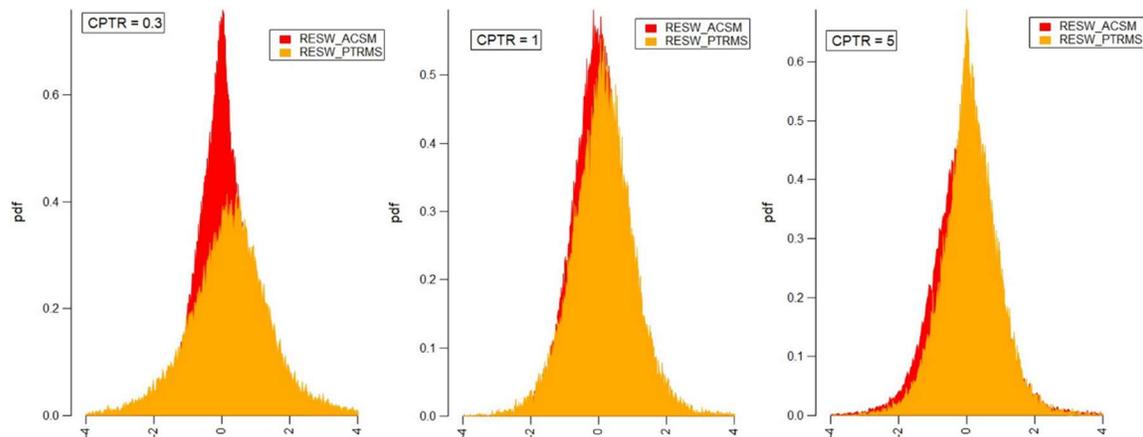


Figure VI.12: Scaled residuals histograms for  $PMF_{combined}$  7-factor solutions with  $C_{PTR} = 0.3, 1$  and  $5$

Figure VI.12 shows that the histograms are quite different between these simulations, which confirms that the  $C_{PTR}$ -region 0.3-5 leads to very different solutions with a small change in the C-value. The histograms for  $C_{PTR} = 0.3$  clearly show a better apportionment of ACSM compared to PTR-MS, with a shape more centered around zero. On the other hand, the case of  $C_{PTR} = 5$  shows a better apportionment of the PTR-MS in comparison with the ACSM.

The solution for  $C_{PTR} = 0.3$  is given on Figure VI.13. It is clearly a case of an ACSM-driven solution, where the PTR-MS variables do not give much information or really explain the factors. The only speculations are on factor 3 as biogenic (with  $m/z$  69 and an important daytime increase) and factor 4 as nighttime/traffic factors. The first two factors could be primary OA, but the contributions from the aromatic compounds ( $m/z$  93,  $m/z$  107,  $m/z$  121) are not very high as would be expected, and the diel cycle does not show a pronounced variability. The three factors that contribute the most to OA are very similar in terms of ACSM variables. In addition, the lack of a clear diel variability for most of the factors makes it difficult to interpret them. This indicates that it is challenging to model the ACSM component with many factors when it is driving the PMF (i.e., in a standalone  $PMF_{ACSM}$  or here in this case). This type of solution is therefore not pursued.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

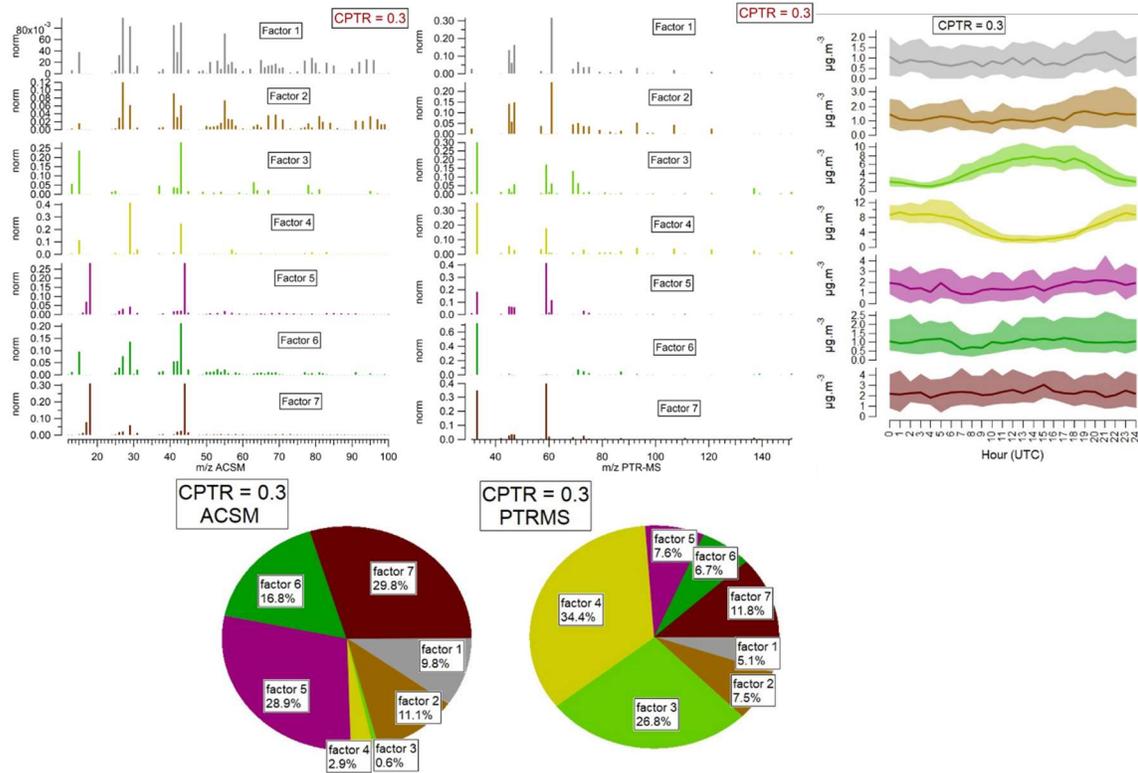


Figure VI.13: Factor profiles, diel cycle, and contributions to ACSM and PTR-MS variables of the solution with  $p = 7$  and  $C_{PTR} = 0.3$

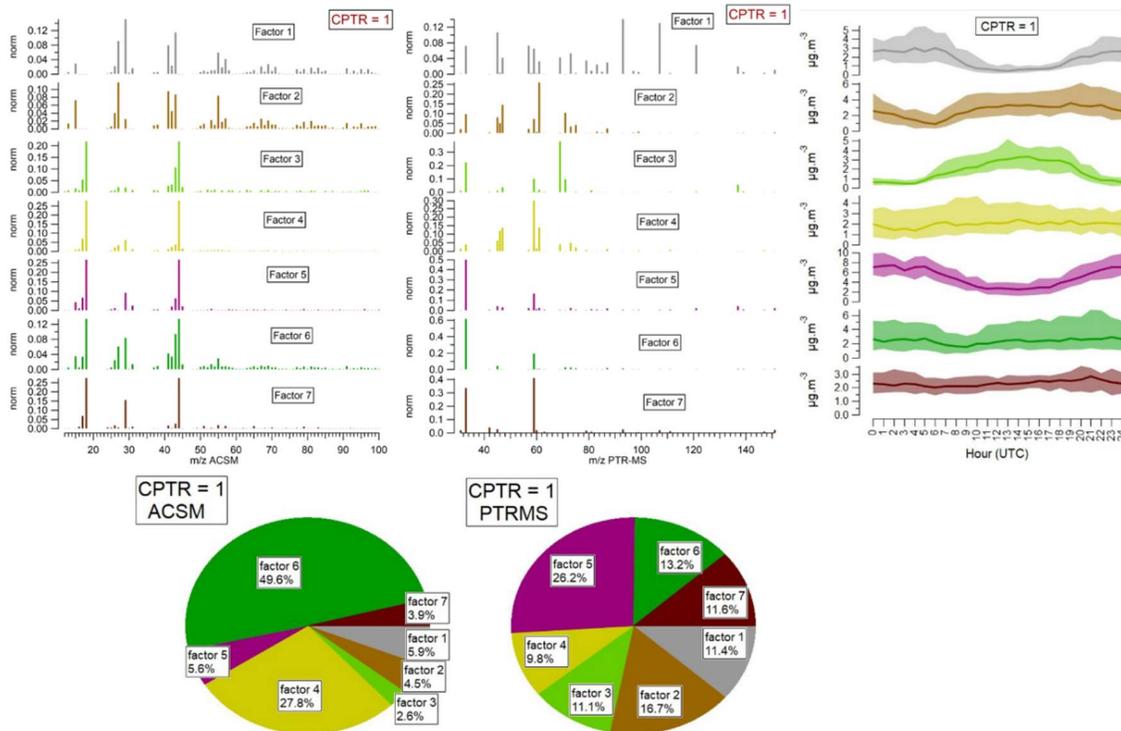


Figure VI.14: Factor profiles, diel cycle, and contributions to ACSM and PTR-MS variables of the solution with  $p = 7$  and  $C_{PTR} = 1$

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

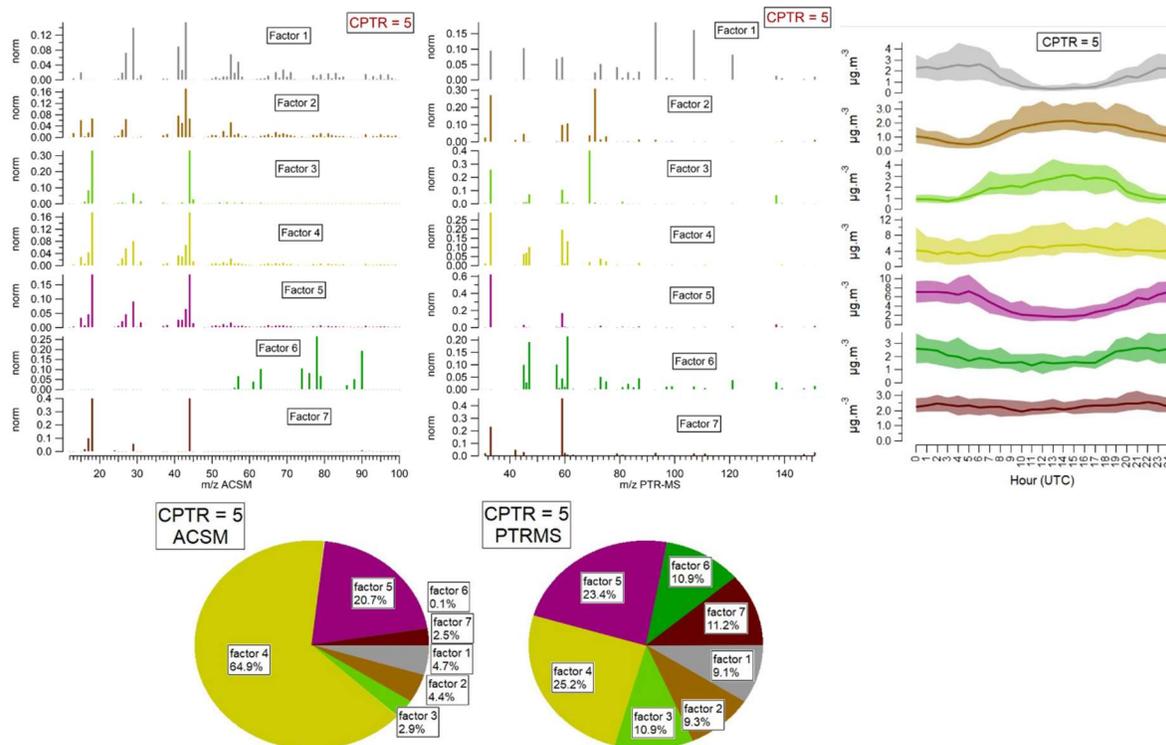


Figure VI.15: Factor profiles, diel cycle, and contributions to ACSM and PTR-MS variables of the solution with  $p = 7$  and  $C_{PTR} = 5$

The solution for  $C_{PTR} = 1$  is presented on Figure VI.14. We are not going to give too much detail on the factors at this point but it is clear that there are some improvements compared to the previous case. The first factor can be regarded as primary traffic, as the ACSM profile is HOA-like, and the corresponding PTR profile shows high contributions of aromatic compounds. The diel cycle confirms this with higher levels in the morning and evening than during the day. In general, the other factors are more distributed in terms of PTR-MS variables, and they show more variability in the diel profiles than the previous solution.

Finally, the solution for  $C_{PTR} = 5$  is given on Figure VI.15. Here again the traffic factor is recognizable, and all factors show interesting variabilities and different contributions of PTR-MS variables. However, the ACSM profiles are not always clear (i.e., Factors 3, 6 and 7) and the contribution of Factor 4 to OA is quite high in comparison with the other factors (65%). With further tests and constraints (i.e., ACSM part of Factor 6 = 0), this kind of solution could be interesting. In the tests that were performed here, the “oxygenated” factor (= factor 4) always made more than 60% of OA, so we rather kept a solution that decreases this value a little.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

Therefore, we focused the analysis on  $C_{PTR}$  values around 1. It should be noted though that some factors are similar between the  $C_{PTR} = 1$  and  $C_{PTR} = 5$  cases: Factor 1 corresponds to primary traffic, Factor 3 has a high contribution of  $m/z$  69 (PTR-MS) and increases during the day and thus could be regarded as biogenic primary, Factor 5 increases during the night and has a high contribution of  $m/z$  33 (PTR-MS), and Factor 7 has high contributions of ACSM  $m/z$  44 and PTR-MS  $m/z$  33 and 59 and with a flat diel cycle.

In the  $C_{PTR} = 1$  case, Factor 2 has a significant contribution of ACSM  $m/z$  55, and its ACSM profile resembles that of COA. Therefore, in further tests, HOA and COA were constrained, first using ACSM/AMS reference profiles from Fröhlich et al. (2015a) and Crippa et al. (2013a) respectively, only on the ACSM variables. Then, a preliminary combined run is used to constrain all variables of the two factors, to ensure the proportion between ACSM and PTR-MS  $m/z$ . These tests were performed on a smaller C-range (0.8–2), and the chosen base case is a solution with 7 factors and  $C_{PTR} = 0.9$ . This base case results in two primary factors: a traffic-related OA and a cooking-like OA, and five oxygenated factors: biogenic, daytime OOA, nighttime OOA, LO-OOA and a background factor. The factors will be discussed for the final solution in the results (Section VI.5.3) but their profiles and timeseries for the base case are represented on Figure D.4.

In the  $C_{PTR}$  range 0.3-5 defined by the previous test as more likely to result in a balanced solution, the modeling varies greatly over the C values, as illustrated by Q/Q<sub>exp</sub> and the scaled histograms. Three possible solutions were investigated (for  $C_{PTR} = 0.3, 1$  and 5) and, based on its atmospheric meaning, the solution for  $C_{PTR} = 1$  was preferred. A further step to obtain the base case consisted in constraining both primary factors (i.e., HOA and COA) and running the model over a smaller  $C_{PTR}$  range (0.8 to 2).

### VI.5.3. Sensitivity tests & bootstrap

The base case obtained from the previous section is used for sensitivity tests and bootstrap approach to infer the stability of the solution and uncertainties of the model. The sensitivity analysis is performed to define the  $\alpha$ -value range for the constrained factors yielding reasonable solutions which will be used for the bootstrap analysis. Selecting a narrow  $\alpha$ -value range allows to explore only the mathematically and environmentally reasonable runs, and this pre-analysis enables to not miss possible solutions outside of a randomly selected upper  $\alpha$ -value.

VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

Primary traffic and cooking-like OA are constrained as described in Section VI.5.2.4. For the sensitivity tests, 121 runs are performed with an  $\alpha$ -value from 0 to 1 and a step of 0.1 for both factors. The runs are selected for an  $R_{pearson}^2$  correlation with the base case timeseries  $> 0.98$ . Other criteria are applied, such as the correlation of HOA with BC and  $\text{NO}_2$  and the presence of  $m/z$  44 in all factors. This resulted in an upper  $\alpha$ -value of 0.7 for primary traffic and 0.3 for cooking-like OA.

The bootstrap approach is performed for the combined PMF as well. Criteria are used to select the best runs or to reposition the factors between each run (they are all indicated on Tableau VI.2 and explained hereafter).

Tableau VI.2: Criteria for runs selection during the bootstrap evaluation. Criteria for factor repositioning are in italic.

Number	Factor	Criterion	Threshold/Evaluation
1	1-Traffic	$R_{pearson}^2$ vs BC	p-value $< 0.05$
2	1-Traffic	$R_{pearson}^2$ vs $\text{NO}_2$	p-value $< 0.05$
3	1-Traffic	Traffic[ACSM_44]	$> 0$
4	2-Cooking	Cooking [ACSM_44]	$> 0$
5	2-Cooking	$\frac{\text{Cooking}[13h]}{\text{Cooking}[9h]}$	$> 1$
6	3-Biogenic	<i>Biogenic[PTRMS_69']</i>	$> 0$
7	4-Daytime	<i>Daytime[PTRMS_46']</i>	$> 0$
8	5-Nighttime	<i>Nighttime[PTRMS_137']</i>	$> 0$
9	6-LO-OOA	<i><math>R_{pearson}^2</math> vs dimethylfuranone</i>	$> 0$
10	7-Background	$\frac{\text{Background}[PTRMS_33']}{\text{Background}[PTRMS_59']}$	[0.8;1.1]

The first two criteria are used to evaluate the correlation of the primary traffic factor with external tracers. Here BC and  $\text{NO}_2$  are used instead of usual  $\text{BC}_{ff}$  and  $\text{NO}_x$  due to their higher correlations with the factor in the preliminary runs. Criteria 3 and 4 ensure that ACSM  $m/z$  44 in traffic and cooking is strictly positive, which makes them more environmentally reasonable. Criterion 5 is used to monitor the ratio between the lunch peak at 1 PM and the morning baseline at 9 AM for the cooking factor, which should be higher than 1. Criteria 6 to 8 are used to reposition factors 3 to 5 using the highest or a specific PTR-MS  $m/z$ , typically isoprene for the biogenic factor. Criterion 9 is used to reposition LO-OOA based on its correlation with an external marker from PTR-ToF-MS measurements, dimethylfuranone ( $m/z$  113.06), since in the base case this factor showed the highest correlation with this mass. Finally, criterion 10 ensures that in factor 7 (background) the ratio of methanol/acetone is close to 1, as observed for the base case (Figure D.4). These criteria thresholds select 90% of the solutions.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

To obtain the final solution from the base case, a sensitivity test is first performed to define the  $\sigma$ -value range for constrained profiles that will be used in the bootstrap. The bootstrap is a statistical analysis performed with 100 repeats of the PMF, of which only the best runs are selected and then averaged. Criteria for the repositioning of the factors and selection of the best runs are presented and select 90% of the runs.

### VI.5.4. Most balanced combined solution

The final factors obtained for the combined PMF analysis are presented here with figures supporting the analysis and each factor is discussed below (Sections VI.5.4.1-VI.5.4.7). Figure VI.16 shows the chemical footprints and temporal variability, while Figure VI.17 presents their temporal variability and contributions to total OA.

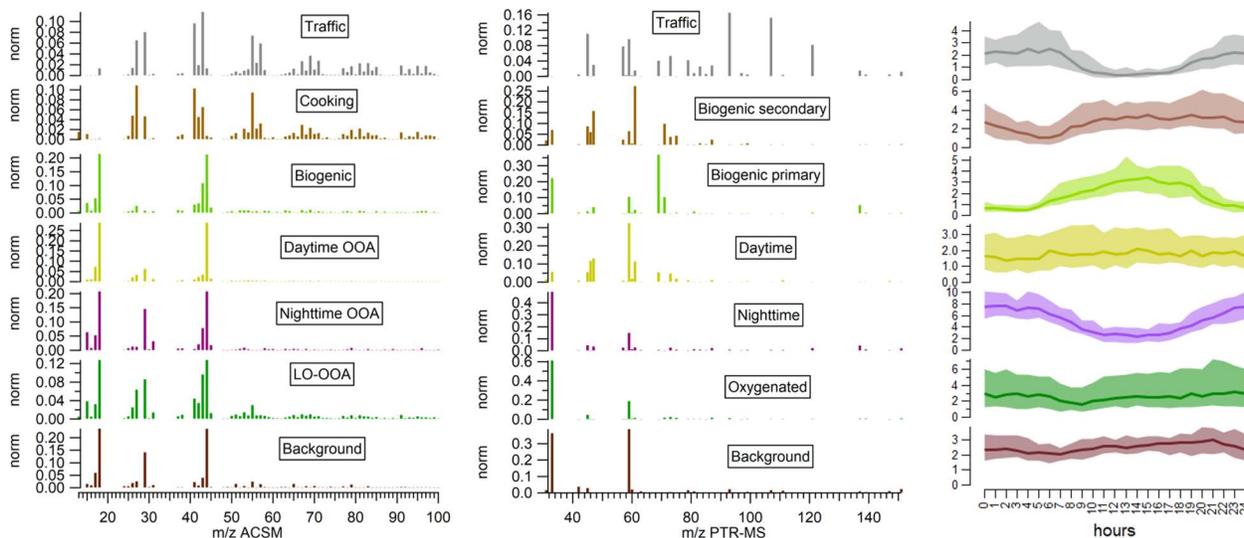


Figure VI.16: Factor profiles and diel cycles for the  $PMF_{combined}$  analysis

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

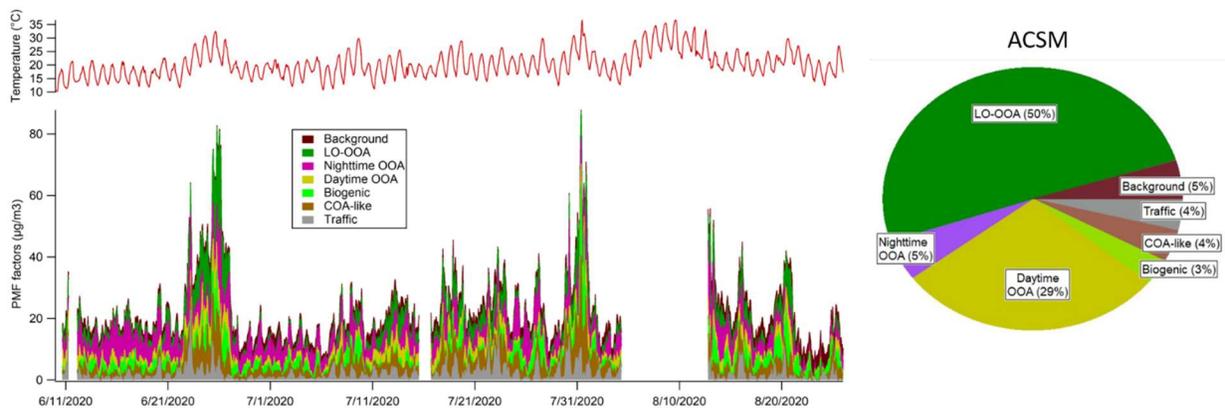


Figure VI.17: Temporal variability of the  $\text{PMF}_{\text{combined}}$  factors and of the ambient temperature, as well as the factors' contribution to total OA measured by ACSM

External data available at the station during the study period, as described in Section VI.2.3, consist of inorganic species, meteorological parameters, and  $m/z$  measured by a PTR-ToF-MS during the first 1.5 months. All  $R^2_{\text{pearson}}$  correlations between the  $\text{PMF}_{\text{combined}}$  factors and external variables are given in Tableau VI.3, as well as the correlation with the  $\text{PMF}_{\text{PTRMS}}$  and  $\text{PMF}_{\text{ACSM}}$  factors. Moreover, some of these correlations are illustrated on Figure VI.18.

The selected PTR-ToF-MS  $m/z$  used as markers are:

- $m/z$  109.065: cresol, a nighttime oxidation product of aromatic compounds (Zaytsev et al., 2019)
- $m/z$  113.060: dimethylfuranone, a daytime oxidation product of trimethylbenzenes (TMB) and a potential SOA precursor (Li et al., 2021)
- $m/z$  137.096, trimethylphenol: a TMB oxidation product and a potential SOA precursor (Li et al., 2021)
- $m/z$  139.112: nopinone, produced by the oxidation of  $\beta$ -pinene by  $\text{O}_3$  and OH (Calogirou et al., 1999)+ limonaketone, OH oxidation product of limonene (Calogirou et al., 1999)
- $m/z$  153.127:  $\alpha$ -pinene oxide, produced by the nighttime oxidation of  $\alpha$ -pinene by  $\text{O}_3$  (Calogirou et al., 1999)
- $m/z$  155.106: norpinonaldehyde, produced by  $\text{O}_3$  nighttime oxidation of terpenes
- $m/z$  151.112: pinonaldehyde, an oxidation product of  $\alpha$ -pinene with OH,  $\text{NO}_3$  and  $\text{O}_3$  (Calogirou et al., 1999; Spittler et al., 2006) + limonaldehyde, an oxidation product of limonene (Calogirou et al., 1999)

VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

Tableau VI.3:  $R^2$  Pearson correlations of resolved PMF<sub>combined</sub> factors with external variables and PMF<sub>PTRMS</sub> factors.  $R^2 > 0.4$  are indicated in bold

$R^2_{pearson}$	Traffic	"Cooking"	Biogenic	Daytime	Nighttime	LO-OOA	Background
SO <sub>4</sub>	0.10	0.06	0.00	0.20	0.01	0.15	0.06
NH <sub>4</sub>	0.12	0.02	0.01	0.18	0.02	0.11	0.04
NO <sub>3</sub>	0.26	0.02	0.01	0.18	0.05	0.15	0.01
Cl	0.10	0.02	0.03	0.00	0.03	0.00	0.03
Org	0.21	<b>0.51</b>	0.09	<b>0.71</b>	0.08	<b>0.93</b>	0.01
BC <sub>wb</sub>	<b>0.67</b>	0.28	0.00	0.31	0.07	0.30	0.00
BC <sub>ff</sub>	<b>0.43</b>	0.15	0.00	0.21	0.06	0.22	0.01
BC	<b>0.56</b>	0.20	0.00	0.27	0.07	0.28	0.01
Wind speed	0.17	0.03	0.01	0.03	0.08	0.04	0.00
Wind direction	0.18	0.09	0.00	0.14	0.00	0.16	0.00
Temperature	0.01	<b>0.40</b>	<b>0.42</b>	0.19	0.06	0.22	0.02
Relative humidity	0.00	0.24	0.13	0.10	0.21	0.08	0.01
NO	0.29	0.01	0.00	0.04	0.01	0.01	0.03
NO <sub>2</sub>	<b>0.74</b>	0.10	0.00	0.11	0.09	0.13	0.00
NO <sub>x</sub>	<b>0.70</b>	0.08	0.00	0.10	0.07	0.09	0.01
O <sub>3</sub>	0.01	0.26	0.11	0.34	0.08	0.24	0.01
m/z 109.065	<b>0.40</b>	0.14	0.00	0.21	0.26	0.34	0.01
m/z 113.060	0.15	<b>0.67</b>	0.14	<b>0.50</b>	0.05	<b>0.80</b>	0.00
m/z 139.112	0.21	0.32	0.02	0.35	0.15	<b>0.56</b>	0.00
m/z 153.127	0.28	0.15	0.00	0.18	0.34	<b>0.40</b>	0.01
m/z 155.106	0.17	0.07	0.00	0.17	0.16	0.25	0.01
m/z 137.096	0.24	0.04	0.02	0.04	0.07	0.09	0.00
m/z 151.112	<b>0.54</b>	0.02	0.06	0.01	0.22	0.08	0.01
Traffic PTR	<b>0.93</b>	0.14	0.01	0.12	0.20	0.19	0.02
Biogenic primary PTR	0.00	0.18	<b>0.92</b>	0.08	0.01	0.05	0.02
Biog. secondary PTR	0.10	<b>0.83</b>	0.20	0.32	0.05	<b>0.48</b>	0.00
Oxygenated PTR	0.23	<b>0.45</b>	0.05	<b>0.60</b>	0.01	<b>0.45</b>	0.01
Nighttime PTR	0.05	0.03	0.01	0.06	<b>0.79</b>	0.18	0.09
Background PTR	0.02	0.03	0.00	0.05	0.10	0.01	<b>0.71</b>
HOA ACSM	<b>0.41</b>	<b>0.55</b>	0.04	0.37	0.04	<b>0.69</b>	0.01
LO-OOA ACSM	0.19	<b>0.49</b>	0.1	<b>0.55</b>	0.11	<b>0.97</b>	0.01
MO-OOA ACSM	0.13	<b>0.43</b>	0.09	<b>0.91</b>	0.06	<b>0.75</b>	0.02

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

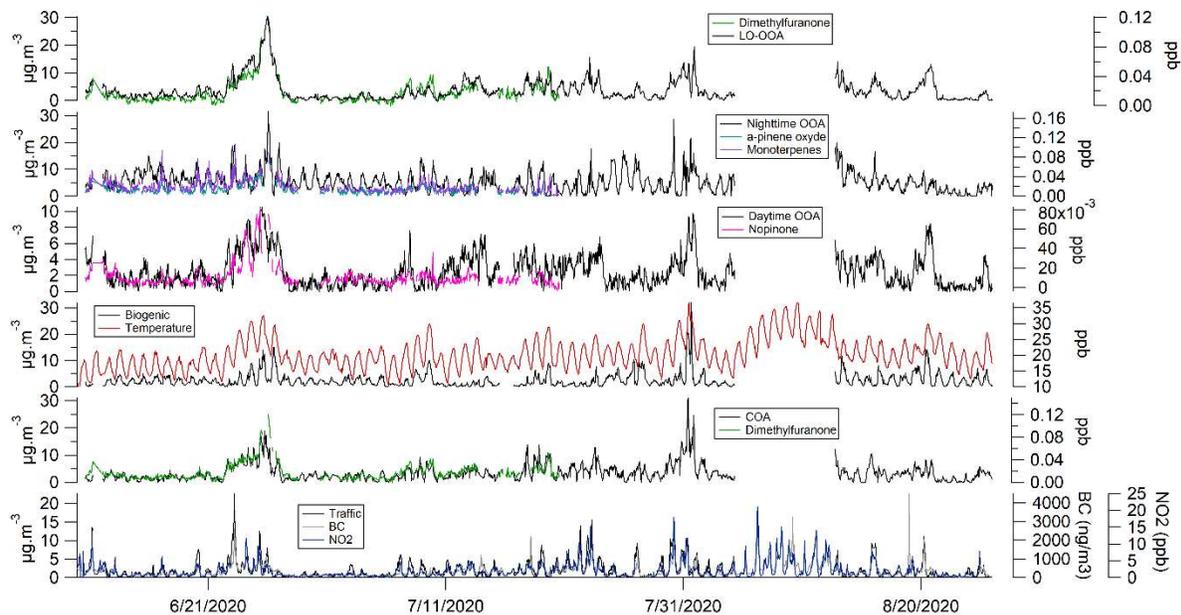


Figure VI.18: Timeseries of the PMF<sub>combined</sub> factors, except for the background, and external tracers

### VI.5.4.1. Primary traffic

The traffic-related factor has an HOA-like footprint for the ACSM variables – it was constrained using a reference HOA profile from SIRTA (Fröhlich et al., 2015a). The corresponding PTR-MS variables comprise aromatic compounds (toluene –  $m/z$  93, C8- and C9-aromatics –  $m/z$  107 and  $m/z$  121), as was observed in the standalone PMF<sub>PTRMS</sub>. The diel profile is very similar to PMF<sub>PTRMS</sub> one ( $R^2=0.99$ ), which could be due to the high contribution of the VOC fraction to total organics concentration (90 %).

As expected, the traffic factor correlates significantly with BC (more with BC<sub>wb</sub> than BC<sub>ff</sub>, which could be explained by a weaker separation of both BC fraction in summer than other seasons), NO<sub>x</sub> (specifically NO<sub>2</sub>), the PMF<sub>PTRMS</sub> traffic factor and, to a lesser extent, to the PMF<sub>ACSM</sub> HOA factor (Tableau VI.3, Figure VI.18). In addition, a correlation is observed with two PTR-ToF-MS tracers, namely cresol and pinonaldehyde + limonaldehyde, which could be explained by nighttime oxidation of aromatic compounds and monoterpenes.

### VI.5.4.2. Cooking

The “cooking-like” factor was initially identified with the high  $m/z$  55 fragment and was constrained using a reference profile from SIRTA (Crippa et al., 2013a). The corresponding contributing PTR-MS variables are mainly acetic acid ( $m/z$  61) and formic

acid (dominant within  $m/z$  47 in summer; Simon et al., 2022). The diel variability comprises a lunch increase but without a clear decrease in the afternoon nor increase in the evening. This might be explained by the fact that SIRTAs are not in the direct vicinity of cooking activities, as can be the case downtown Paris. COA has previously been identified at SIRTAs, using more sensitive instrumentations (Crippa et al., 2013a, c), but not from ACSM measurements alone (Zhang et al., 2019). From that perspective, this factor may include mixed information. Indeed, another important fragment in this factor is the PTR-MS  $m/z$  71, which corresponds to MVK + MACR, suggesting a possible origin from oxidation of biogenic or other primary VOC for this factor as well, as this factor correlates strongly ( $R^2 = 0.83$ ) with the biogenic secondary from the PMF<sub>PTRMS</sub>. This mixing is also supported by the correlation of this factor with HOA from the PMF<sub>ACSM</sub> hinting towards an anthropogenic origin. However, this factor also correlates with the temperature, with the PMF<sub>PTRMS</sub> factors biogenic secondary and oxygenated and with the PMF<sub>ACSM</sub> LO-OOA and MO-OOA, indicating a somewhat oxidized component. This factor also shows a correlation with dimethylfuranone ( $m/z$  113.060, Figure VI.18), an oxidation product of trimethylbenzenes, which could be emitted by traffic or cooking activities. These results confirm that this factor is probably mixed from anthropogenic emissions and oxidation of biogenic and/or anthropogenic compounds. This mixing may thus be explained by the covariation of daytime cooking emissions and photochemical activities.

#### VI.5.4.3. Biogenic primary

The biogenic factor contains isoprene ( $m/z$  69), its oxidation products ( $m/z$  71) and monoterpenes ( $m/z$  137), similar to the PMF<sub>PTRMS</sub> one with which it correlates strongly ( $R^2 = 0.92$ , Tableau VI.3). Its diel profile shows an increase during the day, in agreement with the isoprene emissions correlated to temperature ( $R^2 = 0.42$ ) and solar radiation (Figure VI.5 and Figure VI.18). The presence of isoprene oxidation products and of an OA component in this factor can be explained by the fast oxidation of isoprene by OH during the day. However, the variables of both instruments could just co-vary since the formation of SOA from isoprene implies that this compound is consumed and decreases while SOA is produced and increases. Nevertheless, with the important quantity of isoprene present during the day, its rapid oxidation and subsequent AOS formation (Kroll et al, 2006), the factor should describe the entire process.

#### VI.5.4.4. Daytime

The daytime factor contains oxygenated gaseous compounds (acetone –  $m/z$  59, acetic acid –  $m/z$  61, acetaldehyde –  $m/z$  45, formic acid –  $m/z$  47) and an MO-OOA-like

component. The small increase during the day could be explained by the condensation of photochemically oxidized gaseous compounds onto the particle phase. This factor shows a strong correlation with MO-OOA from the PMF<sub>ACSM</sub> ( $R^2 = 0.91$ ), and its profile also suggests an MO-OOA factor, with a high proportion of  $m/z$  44 (Figure VI.16). This factor correlates with OM, the oxygenated factor from PMF<sub>PTRMS</sub> and LO-OOA from PMF<sub>ACSM</sub>, which suggests a factor well balanced for explaining the gas and particle phases, supported by the significant contribution to both fractions. Finally, this factor also correlates with dimethylfuranone, which could indicate that the daytime oxidation of trimethylbenzenes is a significant source of gas and/or particle phase products.

#### VI.5.4.5. Nighttime

The nighttime factor is similar to the PMF<sub>PTRMS</sub> one ( $R^2 = 0.79$ ) and shows a diel cycle with an increase in the evening and a small increase in the morning. The OA profile looks rather like MO-OOA and for the PTR-MS variables, monoterpenes ( $m/z$  137) contribute significantly to this factor (54%). This factor does not show a strong correlation with any external tracers (Tableau VI.3) but does seem to covary with monoterpenes from the PTR-ToF measurements (Figure VI.18), as well as with  $\alpha$ -pinene oxide, an oxidation product from  $\alpha$ -pinene, indicating a potential influence from the nighttime reaction of monoterpenes with  $O_3$  and/or  $NO_3$ .

#### VI.5.4.6. LO-OOA

The LO-OOA factor presents a lower ACSM f44 than the other oxygenated factors due to the substantial contributions from f43, as well as notable contributions from other fragments such as  $m/z$  41 and 55. The diel cycle of LO-OOA shows a decrease in the morning, which could be linked to partitioning into the gas phase as the temperature increases, as well as the boundary layer causing dilution of the particles (Crippa et al., 2013a). The subsequent increase in the afternoon could result from photochemical production of compounds with a lower volatility. This factor is strongly correlated with OM ( $R^2 = 0.93$ ) and with PMF<sub>ACSM</sub> LO-OOA ( $R^2 = 0.97$ ), showing that for the OA component, this factor is similar to the one resolved by the PMF<sub>ACSM</sub>. It also correlates with the PMF<sub>PTRMS</sub> biogenic secondary and oxygenated factors, suggesting that it explains the gas phase as well. This factor also correlates significantly with dimethylfuranone and nopinone + limonaketone (Tableau VI.3, Figure VI.18), indicating potential influence from the oxidation of biogenic and aromatic compounds. Finally, it also correlates with HOA and MO-OOA from the PMF<sub>ACSM</sub> solution, indicating that the three PMF<sub>ACSM</sub> factors might be correlated and thus not well separated.

#### VI.5.4.7. Background

Finally, the background factor presents high contributions from ACSM  $m/z$  44, methanol ( $m/z$  33) and acetone ( $m/z$  59), which have relatively long lifetimes, and its diel cycle does not show a pronounced variability, which could indicate a highly processed factor. It is not correlated with any external tracer (Tableau VI.3), only with the PMF<sub>PTRMS</sub> background factor ( $R^2 = 0.71$ ). This further indicates that this factor does not result from specific physical or chemical processes and is rather a regional homogeneous component.

Within the 7 factors, LO-OOA was the main contributor overall to OA (50%), followed by daytime OOA (29%), nighttime OOA and background (both 5%), traffic OA and cooking-like OA (both 4%) and biogenic (3%) (Figure VI.17).

The concentrations increase significantly at the end of June, when the temperature rises, and for a shorter period at the end of July (Figure VI.17). These events are probably linked to enhanced photochemical activity and non-negligible emissions. Covariations of COA and LO-OOA with dimethylfuranone, and daytime OOA with nopinone are in fact particularly important during the heatwave at the end of June (Figure VI.18), highlighting the role played by the photochemistry on these factors and compounds.

The final solution presented here consists of 7 factors: traffic, cooking-like, biogenic, daytime, nighttime, LO-OOA and background. The primary traffic describes better this source than PMF<sub>ACSM</sub> HOA. The cooking-like factor for the OA component seems mixed with an oxygenated factor for the VOC component. The biogenic factor seems to describe primary emissions as well as rapid oxidation of isoprene in the gas and particle phases. The daytime and LO-OOA result from different (daytime) oxidation processes while the nighttime factor is more difficult to interpret. Finally, a highly processed background factor was identified.

## VI.6. Discussion

### VI.6.1. Insights on oxidation degree

To investigate the oxidation degree of the obtained factors, a method often used is the scatter plot of  $f_{44}$  vs.  $f_{43}$  (Ng et al., 2011b), presented on Figure VI.19.

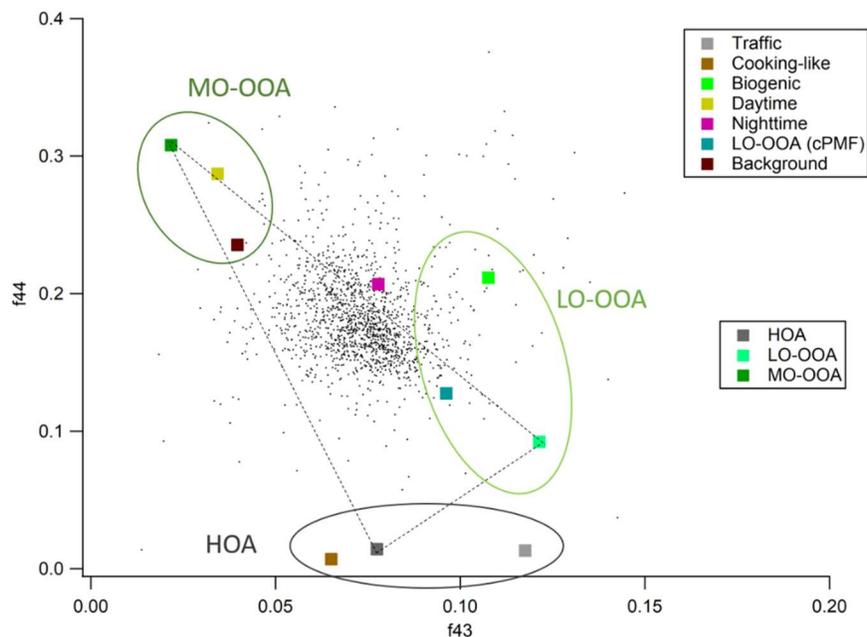


Figure VI.19: Scatter plot of  $f_{44}$  vs.  $f_{43}$  for all  $PMF_{combined}$  and  $PMF_{ACSM}$  factors

The  $PMF_{ACSM}$  factors are displayed as HOA, LO-OOA and MO-OOA and they were joined into a triangle to better visualize the distribution of the factors on the graph. Lower  $f_{44}/f_{43}$  values indicate the "HOA" region, which comprises primary factors – here the  $PMF_{combined}$  traffic and "cooking-like". For the oxygenated factors, the  $PMF_{combined}$  ones present more oxygenation degrees than the  $PMF_{ACSM}$  ones, situated between  $PMF_{ACSM}$  LO-OOA and MO-OOA. In addition, the biogenic factor is situated to the right of the plot, in agreement with what is expected for biogenic-influenced OOA (Chen et al., 2022; Canonaco et al., 2015; Ng et al., 2011b; Heringa et al., 2011). This confirms the hypothesis of fast gas-particle conversion after isoprene emissions.

On the  $f_{44}/f_{43}$  scatter plot, the oxygenated  $PMF_{combined}$  factors are situated between LO-OOA and MO-OOA from  $PMF_{ACSM}$  indicating more, and different oxidation degrees. The cooking-like factor is confirmed to be primary for the OA component while the biogenic factor is indeed biogenic also for the OA fraction.

### VI.6.2. Comparison with standalone ACSM & PTRMS PMF in terms of correlations

In this section, the results obtained by PMF<sub>combined</sub> are compared with the results from the single instrument analyses. Correlations of HOA and the primary traffic factor with external tracers (BC, NO<sub>2</sub> and alkanes measured by gas chromatography) are given in Tableau VI.4.

Tableau VI.4: Correlations of HOA<sub>ACSM</sub> and traffic from the PMF<sub>combined</sub> with BC and gaseous external tracers

$R_{pearson}^2$	BC	NO <sub>2</sub>	i-butane	n-butane	i-pentane	n-pentane	n-hexane
HOA (PMF <sub>ACSM</sub> )	0.57	0.31	0.39	0.41	0.39	0.47	0.24
Primary Traffic (PMF <sub>combined</sub> )	0.57	0.74	0.79	0.78	0.73	0.78	0.67

The correlation of HOA and traffic with BC is equal for both methods, while the correlation is always significantly higher for the traffic PMF<sub>combined</sub> factor with gaseous compounds (NO<sub>2</sub>, i-butane, n-butane, i-pentane, n-pentane, n-hexane). This underlines the difficulty of HOA to precisely represent the temporal variability of primary traffic, like it has also been shown in winter at SIRT (Petit et al., 2014; Srivastava et al., 2019; Zhang et al., 2019).

Correlations of the factor timeseries with the other factors' timeseries for both methods are provided in Tableau VI.5 and Tableau VI.6 below. The intercorrelations of the PMF<sub>ACSM</sub> factors range between 0.54 and 0.77, suggesting that they are not well separated from each other. On the other hand, in the PMF<sub>combined</sub> solution, the factors correlate less with each other (maximum value of 0.50). Specifically, HOA has a significant correlation with both LO-OOA and MO-OOA (> 0.50), while the traffic factor is not correlated with any factor. However, the "cooking-like" factor does correlate significantly with LO-OOA.

Tableau VI.5: Correlations of PMF<sub>ACSM</sub> factors with each other.  $R^2 > 0.4$  are indicated in bold

$R_{pearson}^2$	HOA	LO-OOA	MO-OOA
HOA	1	<b>0.64</b>	<b>0.54</b>
LO-OOA	<b>0.64</b>	1	<b>0.77</b>
MO-OOA	<b>0.54</b>	<b>0.77</b>	1

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

Tableau VI.6: Correlations of PMF<sub>combined</sub> factors with each other.  $R^2 > 0.4$  are indicated in bold

$R^2_{pearson}$	Traffic	"Cooking"	Biogenic	Daytime	Nighttime	LO-OOA	Background
Traffic	1	0.13	0.00	0.11	0.15	0.16	0.04
"Cooking"	0.13	1	0.21	0.34	0.02	<b>0.45</b>	0.01
Biogenic	0.00	0.21	1	0.06	0.00	0.06	0.01
Daytime	0.11	0.34	0.06	1	0.02	<b>0.50</b>	0.04
Nighttime	0.15	0.02	0.00	0.02	1	0.07	0.12
LO-OOA	0.16	<b>0.45</b>	0.06	<b>0.50</b>	0.07	1	0.01
Background	0.04	0.01	0.01	0.04	0.12	0.01	1

Correlations with external traffic markers were compared for HOA and the traffic factor: they are higher with gaseous compounds for the traffic factor, indicating a more specific factor in the PMF<sub>combined</sub> than the probably mixed HOA from PMF<sub>ACSM</sub>. Moreover, intercorrelations of the PMF<sub>ACSM</sub> factors are stronger than those of the PMF<sub>combined</sub> factors, indicating a better apportionment in the combined PMF.

### VI.6.3. Equivalence of PMF<sub>ACSM</sub> and PMF<sub>PTRMS</sub> with PMF<sub>combined</sub> factors

Since 7 factors are obtained in PMF<sub>combined</sub>, it is important to investigate how further apportioned the 3 factors from PMF<sub>ACSM</sub> are, and to compare the PMF<sub>PTRMS</sub> and PMF<sub>combined</sub> factors. Figure VI.20 therefore shows the contribution to OA and VOC of the resolved factors for both PMF<sub>ACSM</sub>/PMF<sub>PTRMS</sub> and PMF<sub>combined</sub>.

If we consider HOA<sub>ACSM</sub> to be further separated into primary traffic and "cooking-like", the sum of these factors (7.8%) is indeed close to HOA<sub>ACSM</sub> (10.2%). One could argue that 2% is missing, which will be discussed later on. LO-OOA<sub>ACSM</sub> seems to be divided into LO-OOA<sub>combined</sub> and biogenic, due to f43 being higher than for the other factors (Figure VI.16) and thus making the biogenic factor more an LO-OOA than MO-OOA, which is supported by the hypothesis of its rapid formation. The sum of these factors (55.6%) is higher than LO-OOA from PMF<sub>ACSM</sub>. Finally, MO-OOA (41.9%) seems to be the most split factor, with contributions from daytime OOA, nighttime OOA and background summing to 38.6 %.

VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

To better understand this distribution, the timeseries of PMF<sub>ACSM</sub> HOA, LO-OOA and MO-OOA were plotted with their respective PMF<sub>combined</sub> factors summed (Figure VI.21).

HOA was thus specified into 2 primary sources, traffic and “cooking-like” that both contribute to HOA. In periods with high temperature and potential high photochemical activity (i.e., 22-27 June), a part of HOA is missing and still not explained by traffic + cooking. This suggests that the factor from PMF<sub>ACSM</sub> could be mixed with OOA in such periods (hence the missing 2%), and better separated in the PMF<sub>combined</sub>.

LO-OOA and MO-OOA are quite similar between both methods, where the respective PMF<sub>combined</sub> factor makes most of the contribution to the PMF<sub>ACSM</sub> one. However, on some periods like 28<sup>th</sup> June to 6<sup>th</sup> July, 24<sup>th</sup> to 28<sup>th</sup> July, and 21<sup>st</sup> to 25<sup>th</sup> August, Nighttime OOA and background contribute more than daytime OOA to MO-OOA.

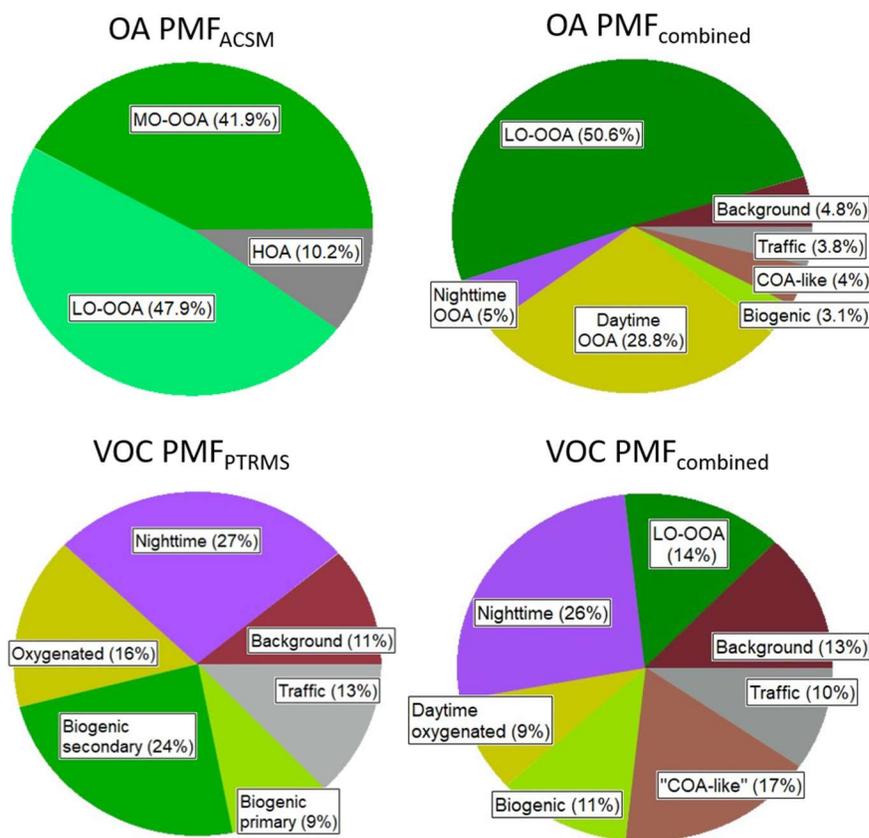


Figure VI.20: Contribution of PMF<sub>ACSM</sub> and PMF<sub>combined</sub> factors to total OA, and of PMF<sub>PTMRS</sub> and PMF<sub>combined</sub> factors to total VOC

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

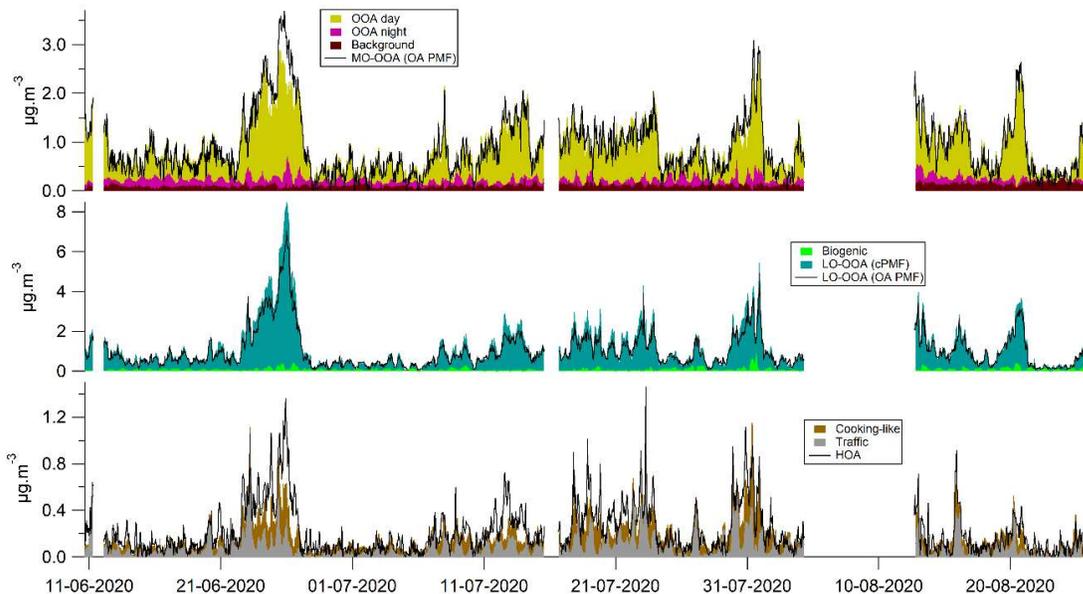


Figure VI.21: Time series of the  $\text{PMF}_{\text{ACSM}}$  and corresponding  $\text{PMF}_{\text{combined}}$  factors (OA component) summed

The contribution of the VOC factors is similar for  $\text{PMF}_{\text{PTRMS}}$  and  $\text{PMF}_{\text{combined}}$  (Figure VI.20) but the new factor (LO-OOA) added by the combined PMF does not give more information about VOC sources, as it is mainly composed of methanol and acetone and thus results from a split from other factors like biogenic secondary and oxygenated (both lacking 7% compared to  $\text{PMF}_{\text{PTRMS}}$  to make 14% for LO-OOA). In the  $\text{PMF}_{\text{combined}}$ , while some factors contribute only 3-4% to the OA fraction, the factors are more distributed for the VOC fraction (10-26%).

The comparison of contributions of  $\text{PMF}_{\text{ACSM}}$  and  $\text{PMF}_{\text{combined}}$  to total OA shows that HOA is further apportioned into traffic and cooking-like OA in the combined analysis, and to a lesser extent into LO-OOA during high photochemical activities. LO-OOA is very similar between the single and combined PMF and only a small fraction is due to the biogenic fraction. MO-OOA is also mainly composed of daytime OOA when OA concentrations are important, but when they are little, the nighttime and background factors contribute notably to  $\text{MO-OOA}_{\text{ACSM}}$ . On the other hand, for the VOC fraction, factors are similar between the single and combined PMF, and the additional factor in the  $\text{PMF}_{\text{combined}}$  does not give significant additional information on this fraction.

## VI.7. Conclusions and perspectives

For the first time, a combined PMF was applied to a unified ACSM-PTRMS dataset and for a full season (summer 2020). The work performed here highlighted how difficult it can be to choose a single solution in the case of a selection depending not only on the number of factors and the constraints put on them, but also on a weighting factor ( $C_{PTR}$ -value) that balances the solution between both instruments. This parameter can yield in very different solution types, and this results in a long time needed for the analysis. However, even though the solution is difficult to choose, in any case at least 6 to 8 factors could be obtained, describing thus in a more specific way the organic compounds than regular source apportionment on individual instrumentation.

Previous studies stated that the addition of precursors in OA PMF input helps to better separate primary factors from secondary ones, and especially to better apportion the primary traffic source (Crippa et al., 2013b; Srivastava et al., 2019). Here we also observe a clearer separation between primary and secondary factors, especially the specification of HOA into primary traffic which is better defined as it correlates more with external tracers for this source. The oxygenated factors obtained with the combined PMF have different oxidation degrees than only "less oxidized" and "more oxidized". Moreover, fractions of OOA could be apportioned to specific factors, such as primary biogenic, nighttime OOA and a background factor, which were not observed in the PMF<sub>ACSM</sub>.

However, the two main oxygenated factors, LO-OOA and MO-OOA, which constitute around 80% of total OA, were not fully described. During the base case exploration, a solution with more distributed factors for OA was resolved with a lower  $C_{PTR}$ -value (Figure VI.13), but the obtained factors were not meaningful. Moreover, while it improves knowledge on the OA component, for the VOC fraction it might not be the case since the additional factor in PMF<sub>combined</sub> does not give more indication on sources and on processes driving the observed concentrations.

While it was possible to resolve more factors, these were not specific to sources or processes for SOA (except for the biogenic factor, but its contribution was only 3%), and this type of information still lacks when using gas-phase precursors. The use of markers from PTR-ToF-MS measurements and their significant correlation with some factors hints at a possible use as input data for a combined ACSM-PTR-ToF-MS analysis. In addition to its unit mass resolution, the PTR-Q-MS has a lower sensitivity to  $m/z$  above 100. For the PTR-ToF-MS, quite good sensitivity is provided for  $m/z$  up to 160.

## VI. Analyse par PMF « combinée » pour la détermination des sources de composés organiques

Finally, it is crucial to emphasize that the choices made by the user are important; the (type of) solution pursued here results from choices made in the earlier steps. In particular, for the base case we selected  $C_{PTR}$  around 1 because of the better distribution of OA factors, but it does not mean that the solutions for  $C_{PTR}$  1-5 were completely wrong, and another user could have pursued this path. It is therefore difficult to know whether the chosen base case is the right one; however, between the different possibilities, some factors remained similar like a biogenic one, nighttime and/or traffic, and the background.

Another perspective that this analysis offers, now that the method is tailored for this kind of dataset, is to perform a combined PMF on data from other seasons, especially during cold months. Indeed, the measurements from the PTR-Quad-MS include many compounds emitted by wood burning activities, which are important in autumn and winter (Baudic et al., 2016; Languille et al., 2020), and are important SOA precursors (Bruns et al., 2016).



## Conclusions générales et perspectives

Ce travail de thèse s'est inscrit dans une volonté d'améliorer les connaissances sur la pollution organique en Ile-de-France, notamment en se focalisant sur les gaz réactifs encore peu caractérisés et d'améliorer la connaissance des sources de composés organiques. Ce type d'étude est particulièrement important dans la mesure où la fraction organique de l'aérosol est majoritaire à travers toute l'Europe et qu'une part significative de cette fraction est secondaire (e.g., Chen et al., 2022). Les origines et processus de formation des AOS restant mal connus, il subsiste un fort besoin de mieux caractériser également leurs précurseurs à l'état gazeux (i.e., COV). Dans ce contexte, il est important de disposer de mesures en ligne et sur le long terme des composés organiques (gazeux et particulaires). Pour la caractérisation de la pollution organique en Ile-de-France, la station périurbaine du SIRTA héberge des mesures sur le long-terme de certains composés trace et est intégrée à ACTRIS. Cette infrastructure de recherche européenne pour les aérosols, gaz traces et les nuages regroupe de nombreuses stations de par l'Europe permettant un suivi et une exploration de la chimie de l'atmosphère. Les centres d'expertises d'ACTRIS offrent un support pour la mesure et le traitement des données atmosphériques dans ces stations, notamment en fournissant des procédures d'assurance et contrôle qualité des données et en assurant un transfert de connaissances et de compétences pour l'ensemble de la communauté impliquée. Ainsi, ce travail de thèse visait tout d'abord à mettre en place des mesures en ligne de COV au SIRTA, de manière exploratoire au sein d'ACTRIS et en collaboration avec le centre d'expertise responsable de la mesure in situ des composés gazeux réactifs (CiGas). En effet, l'instrument employé, le PTR-MS, est une technique de pointe encore très peu utilisée pour des mesures robustes sur le long-terme au niveau d'observatoires de recherche. De plus, pour mieux appréhender les sources de composés organiques, la technique PMF classiquement utilisée doit être adaptée aux données long-termes. Pour cela, deux méthodologies particulières sont testées dans cette thèse, pour évaluer et améliorer ces techniques.

Au début de la mise en place des mesures par PTR-MS au SIRTA, les dernières lignes directives fournies par ACTRIS pour les mesures COV dataient de 2014 et ne comprenaient qu'une petite section sur les PTR-MS. Un nouveau document est en cours de finalisation à l'heure actuelle. Dans ce contexte, il a fallu faire des choix pour la mesure et le traitement des données, en se basant sur les mesures précédentes et en interagissant avec CiGas. Une fois traitées, les données ont été soumises à un protocole de contrôle qualité impliquant des échanges entre la station et le centre d'expertise et la validation des résultats par ce dernier. Ce travail de thèse a permis la mise en œuvre de mesures en

continu et à haute résolution temporelle (5 minutes) depuis janvier 2020. La réalisation d'un blanc automatisé toutes les 13 heures en 2020 et 2021 puis toutes les 6 heures environ depuis début 2022 permet de prendre en compte les conditions ambiantes (humidité relative) et participe à la maîtrise d'une possible dérive instrumentale. Une calibration complète est effectuée tous les mois et une bouteille cible échantillonnée toutes les semaines permet un suivi plus régulier de la sensibilité de l'instrument. Les données couvrent environ 60% de la période. Enfin, un calcul d'incertitudes optimisé indique des erreurs moyennes entre 16 et 73%, en fonction des composés.

Ces mesures de COV en continu par PTR-Quad-MS ont suivi un processus de traitement, contrôle qualité et validation des données qui a permis de produire un jeu de données conforme pour son analyse scientifique ou son utilisation pour la validation de modèles. Ici il a été valorisé par l'étude de la variabilité saisonnière et diurne des concentrations des composés en lien avec d'autres variables, et un focus particulier est proposé sur la période des confinements de 2020. Les résultats obtenus illustrent l'effet des sources, des masses d'air et de la météorologie sur les variations observées, notamment avec une augmentation des composés aromatiques en automne et en hiver résultant d'une source additionnelle de combustion de biomasse, de moins de photochimie en cette période et de conditions limitant la dilution et dispersion des polluants (couche limite plus basse, vitesse du vent plus faible). A l'inverse, les composés biogéniques ainsi que certains oxygénés comme le méthanol et l'acétone augmentent l'été en raison de leur source biogénique et de leur formation secondaire accrue par la température et le rayonnement solaire élevés en cette saison. A la différence des composés à courte durée de vie comme l'isoprène et le toluène, dont les niveaux et variabilités sont très locales, ces deux composés à plus longue durée de vie (méthanol et acétone) présentent des niveaux et variabilités homogènes à l'échelle locale voire continentale lorsque les masses d'air concordent.

Un autre résultat notable de cette analyse est la mise en évidence de l'influence de sources anthropiques sur les niveaux de monoterpènes, jusqu'alors peu observée en milieu péri-urbain. En effet, contrairement à ce qui était attendu, les monoterpènes présentent des niveaux élevés en hiver, voire supérieurs sporadiquement à ceux de l'été. Ce résultat est à prendre en compte lors de la modélisation des émissions de monoterpènes, pour l'étude de leurs sources et de leur potentiel de formation de l'aérosol organique secondaire.

La deuxième partie de cette thèse a été centrée sur l'étude des sources des composés organiques gazeux et particulaires, par l'évaluation et l'amélioration des techniques de détermination des sources pour le long terme. L'outil *Positive Matrix Factorization* (PMF) permet d'attribuer à un jeu de données atmosphérique des facteurs composés d'un profil et de sa variabilité temporelle, pouvant ensuite être rattachée à une source ou une composante. La PMF saisonnière, pour laquelle l'analyse est effectuée sur chaque saison et qui est classiquement utilisée pour la déconvolution des sources de l'aérosol organique mesuré par ACSM, présente des limites lors de l'étude pour des jeux de données pluriannuels, puisqu'il est nécessaire d'effectuer 4 analyses par an, ce qui est très chronophage. De plus, elle ne permet pas le suivi de l'évolution intra-saisonnier des facteurs. Ainsi, la nouvelle technique de PMF « glissante », pour laquelle l'analyse est effectuée successivement sur une courte fenêtre temporelle (typiquement 1 à 4 semaines) se déplaçant tout au long du jeu de données, permet de mieux capturer la variabilité temporelle des facteurs et d'accomplir l'analyse en une seule fois. Cette méthode a ainsi été appliquée aux données de l'aérosol organique mesuré par ACSM au SIRTA en 2016-2017. Une comparaison de ces résultats avec la PMF plus « classique » montre une performance technique comparable (en termes de  $Q/Q_{exp}$ , d'erreur statistique et de résidus). En revanche, cette méthodologie n'a pas permis d'obtenir de possibles informations sur les sources des facteurs oxygénés, comme cela avait pu être le cas pour la PMF « saisonnière ».

La fraction secondaire de l'aérosol organique reste ainsi peu caractérisée, habituellement séparée seulement en deux fractions, mais étant majoritaire, surtout en été, il est important de mieux la comprendre. Pour cela, une méthode combinant des données obtenues par spectrométrie de masse pour aérosols et les mesures de leurs précurseurs par PTR-MS avait déjà permis d'obtenir davantage d'informations sur les processus de formation de l'AOS (Slowik et al., 2010; Crippa et al., 2013b). En revanche, cette méthodologie est très complexe car il est nécessaire d'équilibrer l'influence de chacune des deux séries de données pour assurer leur bonne représentativité dans le modèle. Pour cela, il est nécessaire de passer par plusieurs étapes pour tout d'abord combiner les jeux de données, puis les erreurs du PTR-MS sont pondérées à l'aide d'un paramètre introduit ( $C_{PTR}$ ). Divers tests ont été mis en œuvre, permettant d'ajuster ce paramètre, ainsi que choisir le bon nombre de facteurs expliquant le jeu de données. Des critères de sélection aident à diriger les simulations vers les solutions les plus équilibrées et les plus correctes « atmosphériquement ».

Cette méthodologie a été appliquée pour la première fois sur un jeu de données unifié ACSM-PTRMS et sur une saison entière (été 2020), et a donc été adaptée à ce jeu de

données particulier. Les résultats montrent des facteurs additionnels obtenus par rapport à une PMF sur chaque instrument séparément, avec sept facteurs déconvolués pour la PMF combinée contre trois pour la PMF ACSM et six pour la PMF PTR-MS. Pour ces derniers, il s'agissait de la première déconvolution des sources de COV mesurés par PTR-MS au SIRTA mettant en évidence les facteurs suivants : trafic primaire, biogénique primaire, biogénique secondaire, facteur oxygéné, facteur de nuit, et bruit de fond. La PMF sur les données de l'ACSM seul a résolu HOA (10%), LO-OOA (48%) et MO-OOA (42%) ; à cette saison, BBOA peut contribuer faiblement mais est rarement détecté. Enfin, la PMF combinée a permis de résoudre les facteurs suivants : trafic primaire, « cooking-like », biogénique primaire, facteur de jour, facteur de nuit, LO-OOA et bruit de fond. Les résultats notables concernent HOA qui a ainsi été spécifié entre trafic primaire (4%) et « cooking-like » (4%). Un facteur spécifique biogénique a été obtenu contribuant à 3% à l'AO. Un facteur de bruit de fond contenant des espèces gazeuses et particulaires a été mis en évidence, présentant une variabilité peu marquée, représentatif d'un facteur homogène régionalement. Enfin, un facteur identifié comme correspondant à des processus chimiques nocturnes, contenant notamment des monoterpènes, a également été observé. Le nombre et la part des facteurs oxygénés/secondaires pour les composés organiques souligne l'importance de la météorologie et de la photochimie en cette saison, tandis que les sources primaires contribuent faiblement.

Les retombées de ces travaux incluent la possibilité d'études à long-terme des composés organiques, que ce soit au travers de leur caractérisation chimique ou de la déconvolution de leurs sources. En particulier, les enseignements tirés de cette thèse pourront être utiles à la communauté ACTRIS et à d'autres stations souhaitant mettre en place un PTR-MS pour le suivi au long-terme des COV. Plus précisément, le travail effectué en collaboration avec le centre d'expertise CiGas et le centre de données AERIS pour améliorer et adapter pour le long terme le traitement des données PTR-MS permet de préparer des procédures de traitement standardisé pour ces instruments au sein d'ACTRIS. A terme, cela aidera également à la mise en place d'un traitement automatisé pour la fourniture de données en temps quasi-réel au programme Copernicus (dans le cadre de CAMS21a, dont la deuxième phase incluant les COV a démarré fin 2022).

Par ailleurs, la prise en compte de l'origine des masses d'air pour l'analyse des variations temporelles des concentrations de COV au SIRTA, ainsi que la considération des conditions météorologiques lors d'étude d'événements spécifiques comme les confinements en 2020, posent les bases de futures études complémentaires à réaliser sur un jeu de données plus étendu (incluant les mesures réalisées à partir de 2022). De même,

la méthodologie adaptée pour le présent jeu de données (ACSM + PTR-MS) et mise en œuvre pour l'analyse combinée des sources de composés organiques en phases gazeuse et particulaire peut plus facilement être réutilisée pour un jeu de données similaire, lorsque des mesures simultanées existent, ce qui sera le cas pour plusieurs observatoires de recherche dans le futur.

Les mesures par PTR-Quad-MS permettent une quantification précise des niveaux de certains COV et l'application d'une PMF sur ces données met en évidence les principales sources primaires et processus régissant les niveaux observés. En revanche, cette thèse montre aussi les limites techniques de cet instrument qui ne présente qu'une résolution massique unitaire et ne permet pas de séparer certains composés majeurs comme l'isoprène et le furane. De plus, sa sensibilité diminue pour les  $m/z > 100$  jusqu'à être très faibles pour  $m/z > 150$ , ce qui empêche la mesure de composés moins volatils, marqueurs de sources secondaires. L'étude des sources COV-AO effectuée ici a montré l'intérêt d'avoir ces marqueurs comme traceurs externes pour aider à l'interprétation des sources, notamment le crésol, la diméthylfuranone et le triméthylphénol comme produits d'oxydation anthropiques et la nopinone, la limonacétone, le norpinonaldéhyde, le pinonaldéhyde et le limonaldéhyde produits par oxydation des monoterpènes. Pouvoir inclure ces composés dans le jeu de données d'entrée pourrait présenter une valeur ajoutée, en particulier pour mieux séparer les sources anthropiques des biogéniques contribuant à la formation d'AOS en journée, et mieux appréhender/quantifier le rôle des monoterpènes dans les processus de nuit.

En outre, les résultats obtenus par application de la PMF combinée indiquent que, même en ajoutant des marqueurs organiques gazeux, la faible résolution spectrale (UMR) de l'ACSM et du PTR-MS utilisés ici ne permet pas d'identifier clairement l'ensemble des sources et processus majoritaires pour l'aérosol organique, en tout cas sur le jeu de données et la période estivale testés ici. Afin d'améliorer encore la caractérisation des composés organiques en Ile-de-France, l'utilisation de spectromètres de masse à temps de vol (e.g., PTR-ToF-MS et/ou le nouveau ToF-ACSM :X), bien que potentiellement plus contraignants et coûteux à mettre en œuvre en continu, pourrait être envisagée. Pour cela, et dans une optique de déployer davantage d'instruments de ce type en Europe, il est conseillé de s'accorder au sein d'ACTRIS sur les méthodes de mesure et particulièrement de leur traitement pour arriver à un processus homogène entre les différentes stations.

Le jeu de données produit lors de cette thèse peut encore être valorisé de différentes manières. En particulier, il est d'ores et déjà utilisé pour la validation de résultats issus de travaux de modélisation. En effet, nous sommes impliqués dans le projet IPSL-TREMOLLO (étude des processus de formation de l'aérosol organique secondaire, PI Marie Camredon, LISA) où ces données sont comparées à des sorties de modèles de représentation de la formation et évolution de l'AOS (couplage GECKO-A et SSH-aerosol). Les résultats préliminaires de cette étude montrent un bon accord modèle/mesures pour les composés anthropiques (benzène, toluène), tandis qu'une différence importante est observée pour l'isoprène en juillet.

Il serait également intéressant d'utiliser ce jeu de données pour effectuer une PMF permettant d'identifier et quantifier les sources des composés organiques volatils sur une année entière. Il est à noter ici que des simulations préliminaires pour l'année 2020 effectuées dans le cadre de cette thèse ont permis de résoudre six facteurs au cours de l'année : trafic, chauffage au bois, biogénique, oxygéné, un facteur lié aux monoterpènes, et un facteur « bruit de fond » contenant principalement du méthanol et de l'acétone. Une telle analyse pourrait également être effectuée sur un jeu de données COV de plusieurs années à l'aide de la méthodologie de PMF glissante.

D'autre part, la méthodologie développée dans le cadre de cette thèse pour l'application d'une PMF sur un jeu de données unifié ACSM + PTRMS pourrait être appliquée à la période hivernale, pour mettre en évidence la formation d'AOS à partir de COV émis par le chauffage au bois. En effet, le jeu de données COV contient divers composés marqueurs de cette source, qui sont également des précurseurs d'AOS importants. Plusieurs études récentes, réalisées en chambre de simulation, ont mis en évidence des processus de formation d'AOS à partir de composés anthropiques, qu'il serait possible d'investiguer. Ces études impliquent notamment des processus d'oxydation de jour par le radical OH et de nuit par le radical NO<sub>3</sub> des composés aromatiques (benzène, toluène, aromatiques en C8 et C9) ou dérivés (benzènediol, Finewax et al., 2018) ; et des processus d'oxydation de nuit par le radical NO<sub>3</sub> pour des composés de type furane (méthylfurane, furfural ; Joo et al., 2019; Kodros et al., 2020) ou dérivés phénoliques (Mayorga et al., 2021).

Enfin, la mise en place des mesures et de leur traitement permettra sur le long terme d'obtenir l'une des toutes premières longues séries de données de COV (NMHC + COVO) en Europe et d'évaluer les tendances. En particulier, grâce à l'inclusion de marqueurs spécifiques de la source chauffage au bois, il sera possible d'évaluer si les mesures prises par les décideurs pour diminuer l'impact de cette source permettent effectivement de diminuer les émissions de COV, et la formation d'AOS qui y est liée. L'évolution des

émissions biogéniques liée au réchauffement climatique et au stress hydrique et thermique potentiellement associé pourra également être étudiée sur le long terme.

## Références bibliographiques

ACTRIS: WP4- NA4: Trace gases networking: Volatile organic carbon and nitrogen oxides. Deliverable D4.9: Final SOPs for VOCs measurements, 2014

Airparif: Bilan de la qualité de l'air Année 2020. Partie 2 : Evaluation de l'impact des mesures de restrictions d'activités liées à la pandémie de coronavirus. 2021

Airparif: Emissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre. Bilan Ile-de-France – Année 2019. URL : <https://www.airparif.asso.fr/2022/bilan-2019-ile-de-france-emissions-de-polluants-et-gaz-effet-de-serre>, 2022

Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J. A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A. S. H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., and Locoge, N.: Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 10439–10464, <https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014>, 2014.

Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M., and Baltensperger, U.: Identification of the Mass Spectral Signature of Organic Aerosols from Wood Burning Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5770–5777, <https://doi.org/10.1021/es062289b>, 2007.

Allan, J. D., Jimenez, J. L., Williams, P. I., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Jayne, J. T., Coe, H., and Worsnop, D. R.: Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis: QUANTITATIVE AEROSOL MASS SPECTROMETER ANALYSIS, 1, *J. Geophys. Res.*, 108, n/a-n/a, <https://doi.org/10.1029/2002JD002358>, 2003.

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.: A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data, *Journal of Aerosol Science*, 35, 909–922, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.02.007>, 2004.

Aoki, N., Inomata, S., and Tanimoto, H.: Detection of C1–C5 alkyl nitrates by proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry*, 263, 12–21, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2006.11.018>, 2007.

Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NOV, *Atmospheric Environment*, 2000.

Atkinson, R. and Arey, J.: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*, 37, 197–219, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1), 2003.

Barré, J., Petetin, H., Colette, A., Guevara, M., Peuch, V.-H., Rouil, L., Engelen, R., Inness, A., Flemming, J., Pérez García-Pando, C., Bowdalo, D., Meleux, F., Geels, C., Christensen, J. H., Gauss, M., Benedictow, A., Tsyro, S., Friese, E., Struzewska, J., Kaminski, J. W., Douros, J., Timmermans, R., Robertson, L., Adani, M., Jorba, O., Joly, M., and Kouznetsov, R.: Estimating lockdown induced European NO<sub>2</sub> changes, *Gases/Remote Sensing/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions)*, <https://doi.org/10.5194/acp-2020-995>, 2020.

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 11961–11989, <https://doi.org/10.5194/acp-16-11961-2016>, 2016.

Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Ghersi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M.,

Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q. J., Michoud, V., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A., and Baltensperger, U.: In situ, satellite measurement and model evidence on the dominant regional contribution to fine particulate matter levels in the Paris megacity, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 9577–9591, <https://doi.org/10.5194/acp-15-9577-2015>, 2015.

Blake, R. S., Monks, P. S., and Ellis, A. M.: Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry, *Chem. Rev.*, 109, 861–896, <https://doi.org/10.1021/cr800364q>, 2009.

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J. C., and Guillermo, R.: An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, *Atmospheric Environment*, 35, 3749–3760, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00170-4](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00170-4), 2001.

Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Estève, R., Holloway, J., Stutz, J., Petetin, H., McKeen, S., Beekmann, M., Warneke, C., Parrish, D. D., and de Gouw, J. A.: Emission ratios of anthropogenic volatile organic compounds in northern mid-latitude megacities: Observations versus emission inventories in Los Angeles and Paris: VOC EMISSION RATIOS IN MODERN MEGACITIES, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118, 2041–2057, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50059>, 2013.

Bressi, M., Sciare, J., Ghersi, V., Bonnaire, N., Nicolas, J. B., Petit, J.-E., Moukhtar, S., Rosso, A., Mihalopoulos, N., and Féron, A.: A one-year comprehensive chemical characterisation of fine aerosol (PM<sub>2.5</sub>) at urban, suburban and rural background sites in the region of Paris (France), *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7825–7844, <https://doi.org/10.5194/acp-13-7825-2013>, 2013.

Bressi, M., Cavalli, F., Putaud, J. P., Fröhlich, R., Petit, J.-E., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Allan, J. D., Aurela, M., Berico, M., Bougiatioti, A., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Crenn, V., Dusanter, S., Ehn, M., Elsassner, M., Flentje, H., Graf, P., Green, D. C., Heikkinen, L., Hermann, H., Holzinger, R., Hueglin, C., Keernik, H., Kiendler-Scharr, A., Kubelová, L., Lunder, C., Maasikmets, M., Makeš, O., Malaguti, A., Mihalopoulos, N., Nicolas, J. B., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Petralia, E., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Ripoll, A., Schlag, P., Schwarz, J., Sciare, J., Slowik, J., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Teinmaa, E., Via, M., Vodička, P., Williams, P. I., Wiedensohler, A., Young, D. E., Zhang, S., Favez, O., Minguillón, M. C., and Prevot, A. S. H.: A European aerosol phenomenology - 7: High-time resolution chemical characteristics of submicron particulate matter across Europe, *Atmospheric Environment: X*, 10, 100108, <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2021.100108>, 2021.

Bruns, E. A., El Haddad, I., Slowik, J. G., Kilic, D., Klein, F., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion, *Sci Rep*, 6, 27881, <https://doi.org/10.1038/srep27881>, 2016.

Bruns, E. A., Slowik, J. G., El Haddad, I., Kilic, D., Klein, F., Dommen, J., Temime-Roussel, B., Marchand, N., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Characterization of gas-phase organics using proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry: fresh and aged residential wood combustion emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 705–720, <https://doi.org/10.5194/acp-17-705-2017>, 2017.

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.: Real-Time Continuous Characterization of Secondary Organic Aerosol Derived from Isoprene Epoxydiols in Downtown Atlanta, Georgia, Using the Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor, *Environ. Sci. Technol.*, 47, 5686–5694, <https://doi.org/10.1021/es400023n>, 2013.

Calogirou, A., Larsen, B. R., and Kotzias, D.: Gas-phase terpene oxidation products: a review, *Atmospheric Environment*, 33, 1423–1439, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00277-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00277-5), 1999.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E.,

Davidovits, P., and Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 185–222, <https://doi.org/10.1002/mas.20115>, 2007.

Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: 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, 3649–3661, <https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013>, 2013.

Canonaco, F., Slowik, J. G., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Seasonal differences in oxygenated organic aerosol composition: implications for emissions sources and factor analysis, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2015.

Canonaco, F., Tobler, A., Chen, G., Sosedova, Y., Slowik, J. G., Bozzetti, C., Daellenbach, K. R., El Haddad, I., Crippa, M., Huang, R.-J., Furger, M., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: A new method for long-term source apportionment with time-dependent factor profiles and uncertainty assessment using SoFi Pro: application to 1 year of organic aerosol data, *Atmos. Meas. Tech.*, 14, 923–943, <https://doi.org/10.5194/amt-14-923-2021>, 2021.

Carlton, A. G., Wiedinmyer, C., and Kroll, J. H.: A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 2009.

Carslaw, K. S., Boucher, O., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Rae, J. G. L., Woodward, S., and Kulmala, M.: A review of natural aerosol interactions and feedbacks within the Earth system, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 1701–1737, <https://doi.org/10.5194/acp-10-1701-2010>, 2010.

Chazeau, B., El Haddad, I., Canonaco, F., Temime-Roussel, B., D'Anna, B., Gille, G., Mesbah, B., Prévôt, A. S. H., Wortham, H., and Marchand, N.: Organic aerosol source apportionment by using rolling positive matrix factorization: Application to a Mediterranean coastal city, *Atmospheric Environment: X*, 14, 100176, <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2022.100176>, 2022.

Chen, G., Sosedova, Y., Canonaco, F., Fröhlich, R., Tobler, A., Vlachou, A., Daellenbach, K. R., Bozzetti, C., Hueglin, C., Graf, P., Baltensperger, U., Slowik, J. G., El Haddad, I., and Prévôt, A. S. H.: Time-dependent source apportionment of submicron organic aerosol for a rural site in an alpine valley using a rolling positive matrix factorisation (PMF) window, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 15081–15101, <https://doi.org/10.5194/acp-21-15081-2021>, 2021.

Chen, G., Canonaco, F., Tobler, A., Aas, W., Alastuey, A., Allan, J., Atabakhsh, S., Aurela, M., Baltensperger, U., Bougiatioti, A., De Brito, J. F., Ceburnis, D., Chazeau, B., Chebaicheb, H., Daellenbach, K. R., Ehn, M., El Haddad, I., Eleftheriadis, K., Favez, O., Flentje, H., Font, A., Fossun, K., Freney, E., Gini, M., Green, D. C., Heikkinen, L., Herrmann, H., Kalogridis, A.-C., Keernik, H., Lhotka, R., Lin, C., Lunder, C., Maasikmets, M., Manousakas, M. I., Marchand, N., Marin, C., Marmureanu, L., Mihalopoulos, N., Močnik, G., Nęcki, J., O'Dowd, C., Ovadnevaite, J., Peter, T., Petit, J.-E., Pikridas, M., Matthew Platt, S., Pokorná, P., Poulain, L., Priestman, M., Riffault, V., Rinaldi, M., Rózański, K., Schwarz, J., Sciare, J., Simon, L., Skiba, A., Slowik, J. G., Sosedova, Y., Stavroulas, I., Styszko, K., Teinmaa, E., Timonen, H., Tremper, A., Vasilescu, J., Via, M., Vodička, P., Wiedensohler, A., Zografou, O., Cruz Minguillón, M., and Prévôt, A. S. H.: European aerosol phenomenology – 8: Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS datasets, *Environment International*, 166, 107325, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107325>, 2022.

Chen, Y., Takeuchi, M., Nah, T., Xu, L., Canagaratna, M. R., Stark, H., Baumann, K., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Huey, L. G., Weber, R. J., and Ng, N. L.: Chemical characterization of secondary organic aerosol at a rural site in the southeastern US: insights from simultaneous high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer (HR-ToF-AMS) and FIGAERO chemical ionization mass spectrometer (CIMS) measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 8421–8440, <https://doi.org/10.5194/acp-20-8421-2020>, 2020.

Chiriaco, M., Dupont, J.-C., Bastin, S., Badosa, J., Lopez, J., Haefelin, M., Chepfer, H., and Guzman, R.: ReOBS: a new approach to synthesize long-term multi-variable dataset and application to the SIRTAs supersite, *Earth Syst. Sci. Data*, 10, 919–940, <https://doi.org/10.5194/essd-10-919-2018>, 2018.

Coggon, M. M., Lim, C. Y., Koss, A. R., Sekimoto, K., Yuan, B., Gilman, J. B., Hagan, D. H., Selimovic, V., Zarzana, K., Brown, S. S., Roberts, J. M., Müller, M., Yokelson, R., Wisthaler, A., Krechmer, J. E., Jimenez, J. L., Cappa, C., Kroll, J., de Gouw, J., and Warneke, C.: OH-chemistry of non-methane organic gases (NMOG) emitted from laboratory and ambient biomass burning smoke: evaluating the influence of furans and oxygenated aromatics on ozone and secondary NMOG formation, *Gases/Laboratory Studies/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions)*, <https://doi.org/10.5194/acp-2019-516>, 2019.

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.: 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**, 5063–5087, <https://doi.org/10.5194/amt-8-5063-2015>, 2015.

Crippa, M., El Haddad, I., Slowik, J. G., DeCarlo, P. F., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Marchand, N., Sciare, J., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry: AEROSOL SOURCES IN PARIS USING HR-TOF-MS, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **118**, 1950–1963, <https://doi.org/10.1002/jgrd.50151>, 2013a.

Crippa, M., Canonaco, F., Slowik, J. G., El Haddad, I., DeCarlo, P. F., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Marchand, N., Temime-Roussel, B., Abidi, E., Poulain, L., Wiedensohler, A., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Primary and secondary organic aerosol origin by combined gas-particle phase source apportionment, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 8411–8426, <https://doi.org/10.5194/acp-13-8411-2013>, 2013b.

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.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 961–981, <https://doi.org/10.5194/acp-13-961-2013>, 2013c.

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.: Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach, *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 6159–6176, <https://doi.org/10.5194/acp-14-6159-2014>, 2014.

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

Donahue, N. M., Chuang, W., Epstein, S. A., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Robinson, A. L., Adams, P. J., and Pandis, S. N.: Why do organic aerosols exist? Understanding aerosol lifetimes using the two-dimensional volatility basis set, *Environ. Chem.*, **10**, 151, <https://doi.org/10.1071/EN13022>, 2013.

Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., and Hansen, A. D. A.: The “dual-spot” Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, *Atmos. Meas. Tech.*, **8**, 1965–1979, <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>, 2015.

Duan, C., Liao, H., Wang, K., and Ren, Y.: The research hotspots and trends of volatile organic compound emissions from anthropogenic and natural sources: A systematic quantitative review, *Environmental Research*, 216, 114386, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114386>, 2023.

Duncanu, M., David, M., Kartigeyane, S., Cirtog, M., Doussin, J.-F., and Picquet-Varrault, B.: Measurement of alkyl and multifunctional organic nitrates by proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Atmos. Meas. Tech.*, 10, 1445–1463, <https://doi.org/10.5194/amt-10-1445-2017>, 2017.

Dupont, J.-C., Haeffelin, M., Badosa, J., Elias, T., Favez, O., Petit, J. E., Meleux, F., Sciare, J., Crenn, V., and Bonne, J. L.: Role of the boundary layer dynamics effects on an extreme air pollution event in Paris, *Atmospheric Environment*, 141, 571–579, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.061>, 2016.

Efron, B.: *Computers and the Theory of Statistics: Thinking the Unthinkable*, *SIAM Review*, 21, 460–480, <https://doi.org/10.1137/1021092>, 1979.

Ehlers, C., Klemp, D., Rohrer, F., Mihelcic, D., Wegener, R., Kiendler-Scharr, A., and Wahner, A.: Twenty years of ambient observations of nitrogen oxides and specified hydrocarbons in air masses dominated by traffic emissions in Germany, *Faraday Discuss.*, 189, 407–437, <https://doi.org/10.1039/C5FD00180C>, 2016.

European Commission. Joint Research Centre.: *European guide on air pollution source apportionment for particulate matter with source oriented models and their combined use with receptor models.*, Publications Office, LU, 2020.

European Commission. Joint Research Centre. Institute for Environment and Sustainability.: *European guide on air pollution source apportionment with receptor models.*, Publications Office, LU, 2014.

European Environment Agency.: *EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook 2019: technical guidance to prepare national emission inventories.*, Publications Office, LU, 2019.

Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R., and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM<sub>2.5</sub> during the winter season in Paris, France, *Atmospheric Environment*, 43, 3640–3644, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.04.035>, 2009.

Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.-L., Besombes, J.-L., Personnaz, M.-B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., and D’Anna, B.: Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 5295–5314, <https://doi.org/10.5194/acp-10-5295-2010>, 2010.

Finewax, Z., de Gouw, J. A., and Ziemann, P. J.: Identification and Quantification of 4-Nitrocatechol Formed from OH and NO<sub>3</sub> Radical-Initiated Reactions of Catechol in Air in the Presence of NO<sub>x</sub>: Implications for Secondary Organic Aerosol Formation from Biomass Burning, *Environ. Sci. Technol.*, 52, 1981–1989, <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05864>, 2018.

Foret, G., Michoud, V., Kotthaus, S., Petit, J.-E., Baudic, A., Siour, G., Kim, Y., Doussin, J.-F., Dupont, J.-C., Formenti, P., Gaimoz, C., Ghersi, V., Gratién, A., Gros, V., Jaffrezo, J.-L., Haeffelin, M., Kreitz, M., Ravetta, F., Sartelet, K., Simon, L., Té, Y., Uzu, G., Zhang, S., Favez, O., and Beekmann, M.: The December 2016 extreme weather and particulate matter pollution episode in the Paris region (France), *Atmospheric Environment*, 291, 119386, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119386>, 2022.

Freny, E., Zhang, Y., Croteau, P., Amodeo, T., Williams, L., Truong, F., Petit, J.-E., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Arumae, T., Aurela, M., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N., Coz, E., Artinano, B., Crenn, V., Elste, T., Heikkinen, L., Poulain, L., Wiedensohler, A., Herrmann, H., Priestman, M., Alastuey, A., Stavroulas, I., Tobler, A., Vasilescu, J., Zanca, N., Canagaratna, M., Carbone, C., Flentje, H., Green, D., Maasikmets, M., Marmureanu, L., Minguillon, M. C., Prevot, A. S. H., Gros, V., Jayne, J., and Favez, O.: The second ACTRIS inter-comparison (2016) for Aerosol Chemical Speciation Monitors (ACSM): Calibration protocols and instrument performance evaluations, *Aerosol Science and Technology*, 53, 830–842, <https://doi.org/10.1080/02786826.2019.1608901>, 2019.

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Haeffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M., and Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 933–959, <https://doi.org/10.5194/acp-13-933-2013>, 2013.

Fröhlich, R., Crenn, V., Setyan, A., Belis, C. A., Canonaco, F., Favez, O., Riffault, V., Slowik, J. G., Aas, W., Aijälä, M., Alastuey, A., Artijano, 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.: ACTRIS ACSM intercomparison – Part 2: Intercomparison of ME-2 organic source apportionment results from 15 individual, co-located aerosol mass spectrometers, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 2555–2576, <https://doi.org/10.5194/amt-8-2555-2015>, 2015a.

Fröhlich, R., Cubison, M. J., Slowik, J. G., Bukowiecki, N., Canonaco, F., Croteau, P. L., Gysel, M., Henne, S., Herrmann, E., Jayne, J. T., Steinbacher, M., Worsnop, D. R., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H.: Fourteen months of on-line measurements of the non-refractory submicron aerosol at the Jungfraujoch (3580 m a.s.l.) – chemical composition, origins and organic aerosol sources, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 11373–11398, <https://doi.org/10.5194/acp-15-11373-2015>, 2015b.

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d’Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation, *Environ. Chem.*, 8, 91, <https://doi.org/10.1071/EN10067>, 2011.

Galvão, E. S., Reis, N. C., and Santos, J. M.: The role of receptor models as tools for air quality management: a case study of an industrialized urban region, *Environ Sci Pollut Res*, 27, 35918–35929, <https://doi.org/10.1007/s11356-020-07848-8>, 2020.

Gilardoni, S., Massoli, P., Paglione, M., Giulianelli, L., Carbone, C., Rinaldi, M., Decesari, S., Sandrini, S., Costabile, F., Gobbi, G. P., Pietrogrande, M. C., Visentin, M., Scotto, F., Fuzzi, S., and Facchini, M. C.: Direct observation of aqueous secondary organic aerosol from biomass-burning emissions, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 113, 10013–10018, <https://doi.org/10.1073/pnas.1602212113>, 2016.

Gkatzelis, G. I., Coggon, M. M., McDonald, B. C., Peischl, J., Gilman, J. B., Aikin, K. C., Robinson, M. A., Canonaco, F., Prevot, A. S. H., Trainer, M., and Warneke, C.: Observations Confirm that Volatile Chemical Products Are a Major Source of Petrochemical Emissions in U.S. Cities, *Environ. Sci. Technol.*, 55, 4332–4343, <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c05471>, 2021.

Goldstein, A. H. and Galbally, I. E.: Known and unexplored organic constituents in the Earth’s Atmosphere, 2007.

de Gouw, J. and Warneke, C.: Measurements of volatile organic compounds in the earth’s atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 223–257, <https://doi.org/10.1002/mas.20119>, 2007.

Gros, V., Gaimoz, C., Herrmann, F., Custer, T., Williams, J., Bonsang, B., Sauvage, S., Locoge, N., d’Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part I: qualitative analysis, *Environ. Chem.*, 8, 74–90, 2011.

Gueneron, M., Erickson, M. H., VanderSchelden, G. S., and Jobson, B. T.: PTR-MS fragmentation patterns of gasoline hydrocarbons, *International Journal of Mass Spectrometry*, 379, 97–109, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.01.001>, 2015.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873, <https://doi.org/10.1029/94JD02950>, 1995.

Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, *J. Geophys. Res.*, 98, 12609, <https://doi.org/10.1029/93JD00527>, 1993.

Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., and Wang, X.: The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, *Geosci. Model Dev.*, 5, 1471–1492, <https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012>, 2012.

Haefelin, M., Barthès, L., Bock, O., Boitel, C., Bony, S., Bouniol, D., Chepfer, H., Chiriaco, M., Cuesta, J., Delanoë, J., Drobninski, P., Dufresne, J.-L., Flamant, C., Grall, M., Hodzic, A., Hourdin, F., Lapouge, F., Lemaître, Y., Mathieu, A., Morille, Y., Naud, C., Noël, V., O'Hirok, W., Pelon, J., Pietras, C., Protat, A., Romand, B., Scialom, G., and Vautard, R.: SIRTa, a ground-based atmospheric observatory for cloud and aerosol research, *Ann. Geophys.*, 23, 253–275, <https://doi.org/10.5194/angeo-23-253-2005>, 2005.

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., Prevot, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R., and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 82, 2009.

Han, S. and Jang, M.: Modeling daytime and nighttime secondary organic aerosol formation via multiphase reactions of biogenic hydrocarbons, *Atmos. Chem. Phys.*, 23, 1209–1226, <https://doi.org/10.5194/acp-23-1209-2023>, 2023.

Healy, R. M., Sciare, J., Poulain, L., Crippa, M., Wiedensohler, A., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Sarda-Estève, R., McGuire, M. L., Jeong, C.-H., McGillicuddy, E., O'Connor, I. P., Sodeau, J. R., Evans, G. J., and Wenger, J. C.: Quantitative determination of carbonaceous particle mixing state in Paris using single-particle mass spectrometer and aerosol mass spectrometer measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 9479–9496, <https://doi.org/10.5194/acp-13-9479-2013>, 2013.

Hellén, H., Tykkä, T., and Hakola, H.: Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe, *Atmospheric Environment*, 59, 59–66, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.049>, 2012.

Heringa, M. F., DeCarlo, P. F., Chirico, R., Tritscher, T., Dommen, J., Weingartner, E., Richter, R., Wehrle, G., Prévôt, A. S. H., and Baltensperger, U.: Investigations of primary and secondary particulate matter of different wood combustion appliances with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5945–5957, <https://doi.org/10.5194/acp-11-5945-2011>, 2011.

Holzinger, R.: PTRwid: A new widget tool for processing PTR-TOF-MS data, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 3903–3922, <https://doi.org/10.5194/amt-8-3903-2015>, 2015.

Holzinger, R., Lee, A., Paw U, K T, and Goldstein, A. H.: Observations of oxidation products above a forest imply biogenic emissions of very reactive compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2005.

Holzinger, R., Acton, W. J. F., Bloss, W. J., Breitenlechner, M., Crilley, L. R., Dusanter, S., Gonin, M., Gros, V., Keutsch, F. N., Kiendler-Scharr, A., Kramer, L. J., Krechmer, J. E., Languille, B., Locoge, N., Lopez-Hilfiker, F., Materić, D., Moreno, S., Nemitz, E., Quéléver, L. L. J., Sarda Esteve, R., Sauvage, S., Schallhart, S., Sommariva, R., Tillmann, R., Wedel, S., Worton, D. R., Xu, K., and Zaytsev, A.: Validity and limitations of simple reaction kinetics to calculate concentrations of organic compounds from ion counts in PTR-MS, *Atmos. Meas. Tech.*, 12, 6193–6208, <https://doi.org/10.5194/amt-12-6193-2019>, 2019.

Huang, R.-J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.-F., Cao, J.-J., Han, Y., Daellenbach, K. R., Slowik, J. G., Platt, S. M., Canonaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S. M., Bruns, E. A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., Haddad, I. E., and Prévôt, A. S. H.: High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China, *Nature*, 514, 218–222, <https://doi.org/10.1038/nature13774>, 2014.

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., Shimo, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., and Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere, *Science*, 326, 1525–1529, <https://doi.org/10.1126/science.1180353>, 2009.

Jokinen, T., Berndt, T., Makkonen, R., Kerminen, V.-M., Junninen, H., Paasonen, P., Stratmann, F., Herrmann, H., Guenther, A. B., Worsnop, D. R., Kulmala, M., Ehn, M., and Sipilä, M.: Production of extremely low volatile organic compounds from biogenic emissions: Measured yields and atmospheric implications, *Proc Natl Acad Sci USA*, 112, 7123–7128, <https://doi.org/10.1073/pnas.1423977112>, 2015.

Joo, T., Rivera-Rios, J. C., Takeuchi, M., Alvarado, M. J., and Ng, N. L.: Secondary Organic Aerosol Formation from Reaction of 3-Methylfuran with Nitrate Radicals, *ACS Earth Space Chem.*, 3, 922–934, <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00068>, 2019.

Jordan, C., Fitz, E., Hagan, T., Sive, B., Frinak, E., Haase, K., Cottrell, L., Buckley, S., and Talbot, R.: Long-term study of VOCs measured with PTR-MS at a rural site in New Hampshire with urban influences, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 2009.

Kaltsonoudis, C., Kostenidou, E., Florou, K., Psichoudaki, M., and Pandis, S. N.: Temporal variability and sources of VOCs in urban areas of the eastern Mediterranean, *Atmos. Chem. Phys.*, 16, 14825–14842, <https://doi.org/10.5194/acp-16-14825-2016>, 2016.

Kammer, J., Décuq, C., Baisnée, D., Ciuraru, R., Lafouge, F., Buysse, P., Bsaibes, S., Henderson, B., Cristescu, S. M., Benabdallah, R., Chandra, V., Durand, B., Fanucci, O., Petit, J.-E., Truong, F., Bonnaire, N., Sarda-Estève, R., Gros, V., and Loubet, B.: Characterization of particulate and gaseous pollutants from a French dairy and sheep farm, *Science of The Total Environment*, 135598, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135598>, 2019a.

Kammer, J., Décuq, C., Baisnée, D., Ciuraru, R., Lafouge, F., Buysse, P., Bsaibes, S., Henderson, B., Cristescu, S. M., Benabdallah, R., Chandra, V., Durand, B., Fanucci, O., Petit, J.-E., Truong, F., Bonnaire, N., Sarda-Estève, R., Gros, V., and Loubet, B.: Characterization of particulate and gaseous pollutants from a French dairy and sheep farm, *Science of The Total Environment*, 135598, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135598>, 2019b.

Kammer, P. J.: LANDEX: étude des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) générés par la forêt des Landes, n.d.

Kampa, M. and Castanas, E.: Human health effects of air pollution, *Environmental Pollution*, 151, 362–367, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.06.012>, 2008.

Kansal, A.: Sources and reactivity of NMHCs and VOCs in the atmosphere: A review, *Journal of Hazardous Materials*, 166, 17–26, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.048>, 2009.

Kastler, J. and Ballschmiter, K.: Bifunctional alkyl nitrates - trace constituents of the atmosphere, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 360, 812–816, <https://doi.org/10.1007/s002160050815>, 1998.

Kim, S., Karl, T., Guenther, A., Tyndall, G., Orlando, J., Harley, P., Rasmussen, R., and Apel, E.: Emissions and ambient distributions of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) in a ponderosa pine ecosystem: interpretation of PTR-MS mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2010.

Knighton, W. B., Herndon, S. C., Shorter, J. H., Miake-Lye, R. C., Zahniser, M. S., Akiyama, K., Shimo, A., Kitasaka, K., Shimajiri, H., and Sugihara, K.: Laboratory Evaluation of an Aldehyde Scrubber System Specifically

for the Detection of Acrolein, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57, 1370–1378, <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.11.1370>, 2007.

Kocbach, A., Li, Y., Yttri, K., Cassee, F., Schwarze, P., and Namork, E.: Physicochemical characterisation of combustion particles from vehicle exhaust and residential wood smoke, *Part Fibre Toxicol*, 3, 1, <https://doi.org/10.1186/1743-8977-3-1>, 2006.

Kodros, J. K., Papanastasiou, D. K., Paglione, M., Masiol, M., Squizzato, S., Florou, K., Skyllakou, K., Kaltsonoudis, C., Nenes, A., and Pandis, S. N.: Rapid dark aging of biomass burning as an overlooked source of oxidized organic aerosol, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 117, 33028–33033, <https://doi.org/10.1073/pnas.2010365117>, 2020.

Kotthaus, S. and Grimmond, C. S. B.: Atmospheric boundary-layer characteristics from ceilometer measurements. Part 1: A new method to track mixed layer height and classify clouds, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 144, 1525–1538, <https://doi.org/10.1002/qj.3299>, 2018.

Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, 42, 3593–3624, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003>, 2008.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation under high-NO<sub>x</sub> conditions: SOA FORMATION FROM ISOPRENE OXIDATION, *Geophys. Res. Lett.*, 32, n/a-n/a, <https://doi.org/10.1029/2005GL023637>, 2005.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 40, 1869–1877, <https://doi.org/10.1021/es0524301>, 2006.

Kroll, J. H., Heald, C. L., Cappa, C. D., Farmer, D. K., Fry, J. L., Murphy, J. G., and Steiner, A. L.: The complex chemical effects of COVID-19 shutdowns on air quality, *Nat. Chem.*, 12, 777–779, <https://doi.org/10.1038/s41557-020-0535-z>, 2020.

Lamprecht, C., Graus, M., Striednig, M., Sticherer, M., and Karl, T.: Decoupling of urban CO<sub>2</sub> and air pollutant emission reductions during the European SARS-CoV-2 lockdown, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 3091–3102, <https://doi.org/10.5194/acp-21-3091-2021>, 2021.

Languille, B., Gros, V., Petit, J.-E., Honoré, C., Baudic, A., Perrussel, O., Foret, G., Michoud, V., Truong, F., Bonnaire, N., Sarda-Estève, R., Delmotte, M., Feron, A., Maisonneuve, F., Gaimoz, C., Formenti, P., Kotthaus, S., Haeffelin, M., and Favez, O.: Wood burning: A major source of Volatile Organic Compounds during wintertime in the Paris region, *Science of The Total Environment*, 711, 135055, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135055>, 2020.

Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C., and Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10453–10471, <https://doi.org/10.5194/acp-10-10453-2010>, 2010.

Larsen, B. R., Bella, D. D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N. R., and Hjorth, J.: Gas-Phase OH Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products, 46, 2000.

Lefohn, A. S., Malley, C. S., Smith, L., Wells, B., Hazucha, M., Simon, H., Naik, V., Mills, G., Schultz, M. G., Paoletti, E., De Marco, A., Xu, X., Zhang, L., Wang, T., Neufeld, H. S., Musselman, R. C., Tarasick, D., Brauer, M., Feng, Z., Tang, H., Kobayashi, K., Sicard, P., Solberg, S., and Gerosa, G.: Tropospheric ozone assessment report: Global ozone metrics for climate change, human health, and crop/ecosystem research, *Elementa: Science of the Anthropocene*, 6, 27, <https://doi.org/10.1525/elementa.279>, 2018.

Li, J., Li, H., Li, K., Chen, Y., Zhang, H., Zhang, X., Wu, Z., Liu, Y., Wang, X., Wang, W., and Ge, M.: Enhanced secondary organic aerosol formation from the photo-oxidation of mixed anthropogenic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 7773–7789, <https://doi.org/10.5194/acp-21-7773-2021>, 2021.

Lin, Y.-H., Zhang, H., Pye, H. O. T., Zhang, Z., Marth, W. J., Park, S., Arashiro, M., Cui, T., Budisulistiorini, S. H., Sexton, K. G., Vizuete, W., Xie, Y., Luecken, D. J., Piletic, I. R., Edney, E. O., Bartolotti, L. J., Gold, A., and Surratt, J. D.: Epoxide as a precursor to secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation in the presence of nitrogen oxides, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 110, 6718–6723, <https://doi.org/10.1073/pnas.1221150110>, 2013.

Lindinger, W., Jordan, A., and Hansel, A.: Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR–MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels, *Chem. Soc. Rev.*, 27, 347, <https://doi.org/10.1039/a827347z>, 1998.

Lipari, Frank., Dasch, J. M., and Scruggs, W. F.: Aldehyde emissions from wood-burning fireplaces, *Environ. Sci. Technol.*, 18, 326–330, <https://doi.org/10.1021/es00123a007>, 1984.

Mahilang, M., Deb, M. K., and Pervez, S.: Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts, *Chemosphere*, 262, 127771, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127771>, 2021.

Mayorga, R. J., Zhao, Z., and Zhang, H.: Formation of secondary organic aerosol from nitrate radical oxidation of phenolic VOCs: Implications for nitration mechanisms and brown carbon formation, *Atmospheric Environment*, 244, 117910, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117910>, 2021.

McDonald, B. C., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., and Trainer, M.: Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions, *Science*, 359, 760–764, <https://doi.org/10.1126/science.aag0524>, 2018.

McGuire, M. L., Chang, R. Y.-W., Slowik, J. G., Jeong, C.-H., Healy, R. M., Lu, G., Mihele, C., Abbatt, J. P. D., Brook, J. R., and Evans, G. J.: Enhancing non-refractory aerosol apportionment from an urban industrial site through receptor modeling of complete high time-resolution aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8017–8042, <https://doi.org/10.5194/acp-14-8017-2014>, 2014.

Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., and Canagaratna, M. R.: Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data, *Aerosol Science and Technology*, 46, 258–271, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>, 2012.

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.: Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1649–1665, <https://doi.org/10.5194/acp-12-1649-2012>, 2012.

Mosley, S.: Environmental History of Air Pollution and Protection, in: *The Basic Environmental History*, edited by: Agnoletti, M. and Neri Serneri, S., Springer International Publishing, Cham, 143–169, [https://doi.org/10.1007/978-3-319-09180-8\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-09180-8_5), 2014.

Müller, M., Graus, M., Wisthaler, A., Hansel, A., Metzger, A., Dommen, J., and Baltensperger, U.: Analysis of high mass resolution PTR-TOF mass spectra from 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) environmental chamber experiments, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 829–843, <https://doi.org/10.5194/acp-12-829-2012>, 2012.

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.: An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, *Aerosol Science and Technology*, 45, 780–794, <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>, 2011a.

Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Chhabra, P. S., Seinfeld, J. H., and Worsnop, D. R.: Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 2011b.

Paatero, P.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 37, 23–35, [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5), 1997.

Paatero, P.: The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model, *Journal of Computational and Graphical Statistics*, 8, 854–888, <https://doi.org/10.1080/10618600.1999.10474853>, 1999.

Paatero, P. and Hopke, P. K.: Rotational tools for factor analytic models, *J. Chemometrics*, 23, 91–100, <https://doi.org/10.1002/cem.1197>, 2009.

Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111–126, <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>, 1994.

Paatero, P., Eberly, S., Brown, S. G., and Norris, G. A.: Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions, *Atmos. Meas. Tech.*, 7, 781–797, <https://doi.org/10.5194/amt-7-781-2014>, 2014.

Pagonis, D., Sekimoto, K., and de Gouw, J.: A Library of Proton-Transfer Reactions of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> Ions Used for Trace Gas Detection, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 30, 1330–1335, <https://doi.org/10.1007/s13361-019-02209-3>, 2019.

Pakkattil, A., Muhsin, M., and Varma, M. K. R.: COVID-19 lockdown: Effects on selected volatile organic compound (VOC) emissions over the major Indian metro cities, *Urban Climate*, 37, 100838, <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100838>, 2021.

Panopoulou, A.: Yearlong measurements of monoterpenes and isoprene in a Mediterranean city (Athens): Natural vs anthropogenic origin, *Atmospheric Environment*, 12, 2020.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Sauvage, S., Gros, V., Locoge, N., Stavroulas, I., Bonsang, B., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Yearlong measurements of monoterpenes and isoprene in a Mediterranean city (Athens): Natural vs anthropogenic origin, *Atmospheric Environment*, 243, 117803, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117803>, 2020.

Parworth, C., Fast, J., Mei, F., Shippert, T., Sivaraman, C., Tilp, A., Watson, T., and Zhang, Q.: 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, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.060>, 2015.

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Canonaco, F., Croteau, P., Močnik, G., Jayne, J., Worsnop, D., and Leoz-Garziandia, E.: Submicron aerosol source apportionment of wintertime pollution in Paris, France by double positive matrix factorization (PMF<sup>2</sup>) using an aerosol chemical speciation monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13773–13787, <https://doi.org/10.5194/acp-14-13773-2014>, 2014.

Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Crenn, V., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Močnik, G., Dupont, J.-C., Haeffelin, M., and Leoz-Garziandia, E.: Two years of near real-time chemical composition of submicron aerosols in the region of Paris using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) and a multi-wavelength Aethalometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2985–3005, <https://doi.org/10.5194/acp-15-2985-2015>, 2015.

Petit, J.-E., Favez, O., Albinet, A., and Canonaco, F.: A user-friendly tool for comprehensive evaluation of the geographical origins of atmospheric pollution: Wind and trajectory analyses, *Environmental Modelling & Software*, 88, 183–187, <https://doi.org/10.1016/j.envsoft.2016.11.022>, 2017.

Petit, J.-E., Dupont, J.-C., Favez, O., Gros, V., Zhang, Y., Sciare, J., Simon, L., Truong, F., Bonnaire, N., Amodeo, T., Vautard, R., and Haeffelin, M.: Response of atmospheric composition to COVID-19 lockdown measures during

spring in the Paris region (France), *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 17167–17183, <https://doi.org/10.5194/acp-21-17167-2021>, 2021.

Polissar, A. V., Hopke, P. K., Paatero, P., Malm, W. C., and Sisler, J. F.: Atmospheric aerosol over Alaska: 2. Elemental composition and sources, *J. Geophys. Res.*, 103, 19045–19057, <https://doi.org/10.1029/98JD01212>, 1998.

Resmi, C. T., Nishanth, T., Satheesh Kumar, M. K., Manoj, M. G., Balachandramohan, M., and Valsaraj, K. T.: Air quality improvement during triple-lockdown in the coastal city of Kannur, Kerala to combat Covid-19 transmission, *PeerJ*, 8, e9642, <https://doi.org/10.7717/peerj.9642>, 2020.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., and Pandis, S. N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, 315, 1259–1262, <https://doi.org/10.1126/science.1133061>, 2007.

Rudich, Y., Donahue, N. M., and Mentel, T. F.: Aging of Organic Aerosol: Bridging the Gap Between Laboratory and Field Studies, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 321–352, <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104432>, 2007.

Salameh, T., Sauvage, S., Locoge, N., Gauduin, J., Perrussel, O., and Borbon, A.: Spatial and temporal variability of BTEX in Paris megacity: Two-wheelers as a major driver, *Atmospheric Environment: X*, 1, 100003, <https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2018.100003>, 2019.

Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., and Baltensperger, U.: Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3316–3323, <https://doi.org/10.1021/es702253m>, 2008.

Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., and Gros, V.: Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime: WINTERTIME WATER-INSOLUBLE SOA, *J. Geophys. Res.*, 116, n/a-n/a, <https://doi.org/10.1029/2011JD015756>, 2011.

Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, 2nd ed., J. Wiley, Hoboken, N.J, 1203 pp., 2006.

Simon, L., Gros, V., Petit, J.-E., Truong, F., Sarda-Estève, R., Kalalian, C., Marchand, C., and Favez, O.: Two years of Volatile Organic Compounds online in-situ measurements at SIRTA (Paris region, France) using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry, *ESSD – Atmosphere/Atmospheric chemistry and physics*, <https://doi.org/10.5194/essd-2022-406>, 2022.

Slowik, J. G., Vlasenko, A., McGuire, M., Evans, G. J., and Abbatt, J. P. D.: Simultaneous factor analysis of organic particle and gas mass spectra: AMS and PTR-MS measurements at an urban site, *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 2010.

Sovová, K., Dryahina, K., and Španěl, P.: Selected ion flow tube (SIFT) studies of the reactions of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup> and O<sub>2</sub><sup>+</sup> with six volatile phytogenic esters, *International Journal of Mass Spectrometry*, 300, 31–38, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.11.021>, 2011.

Španěl, P., Wang, T., and Smith, D.: A selected ion flow tube, SIFT, study of the reactions of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup> and O<sub>2</sub><sup>+</sup> ions with a series of diols, *International Journal of Mass Spectrometry*, 218, 227–236, [https://doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00724-8](https://doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00724-8), 2002.

Spittler, M., Barnes, I., Bejan, I., Brockmann, K. J., Benter, Th., and Wirtz, K.: Reactions of NO<sub>3</sub> radicals with limonene and  $\alpha$ -pinene: Product and SOA formation, *Atmospheric Environment*, 40, 116–127, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.093>, 2006.

Srivastava, D., Favez, O., Petit, J.-E., Zhang, Y., Sofowote, U. M., Hopke, P. K., Bonnaire, N., Perraudin, E., Gros, V., Villenave, E., and Albinet, A.: Speciation of organic fractions does matter for aerosol source apportionment. Part 3: Combining off-line and on-line measurements, *Science of The Total Environment*, 690, 944–955, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.378>, 2019.

Steinbrecher, R., Smiatek, G., Köble, R., Seufert, G., Theloke, J., Hauff, K., Ciccioli, P., Vautard, R., and Curci, G.: Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi-natural vegetation in Europe and neighbouring countries, *Atmospheric Environment*, 43, 1380–1391, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.072>, 2009.

Stockwell, C. E., Veres, P. R., Williams, J., and Yokelson, R. J.: Characterization of biomass burning emissions from cooking fires, peat, crop residue, and other fuels with high-resolution proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 845–865, <https://doi.org/10.5194/acp-15-845-2015>, 2015.

Stull, R. B.: Mean Boundary Layer Characteristics, in: *An Introduction to Boundary Layer Meteorology*, edited by: Stull, R. B., Springer Netherlands, Dordrecht, 1–27, [https://doi.org/10.1007/978-94-009-3027-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-94-009-3027-8_1), 1988.

Sun, Y., Wang, Z., Dong, H., Yang, T., Li, J., Pan, X., Chen, P., and Jayne, J. T.: Characterization of summer organic and inorganic aerosols in Beijing, China with an Aerosol Chemical Speciation Monitor, *Atmospheric Environment*, 51, 250–259, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.01.013>, 2012.

Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Eddingsaas, N. C., Chan, M., Loza, C. L., Kwan, A. J., Hersey, S. P., Flagan, R. C., Wennberg, P. O., and Seinfeld, J. H.: Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107, 6640–6645, <https://doi.org/10.1073/pnas.091114107>, 2010.

Taipale, R., Ruuskanen, T. M., Rinne, J., Kajos, M. K., Hakola, H., Pohja, T., and Kulmala, M.: Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS – measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods, *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 2008.

Tong, Y., Qi, L., Stefenelli, G., Wang, D. S., Canonaco, F., Baltensperger, U., Prévôt, A. S. H., and Slowik, J. G.: Quantification of primary and secondary organic aerosol sources by combined factor analysis of extractive electrospray ionisation and aerosol mass spectrometer measurements (EESI-TOF and AMS), *Atmos. Meas. Tech.*, 15, 7265–7291, <https://doi.org/10.5194/amt-15-7265-2022>, 2022.

Turpin, B. J. and Lim, H.-J.: Species Contributions to PM<sub>2.5</sub> Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass, *Aerosol Science and Technology*, 35, 602–610, <https://doi.org/10.1080/02786820119445>, 2001.

Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., and Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 28, 2009.

Verreyken, B., Amelyneck, C., Schoon, N., Müller, J.-F., Brioude, J., Kumps, N., Hermans, C., Metzger, J.-M., and Stavrou, T.: Measurement report: Source apportionment of volatile organic compounds at the remote high-altitude Maïdo observatory, *Gases/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions)*, <https://doi.org/10.5194/acp-2021-124>, 2021.

Via, M., Minguillón, M. C., Reche, C., Querol, X., and Alastuey, A.: Increase in secondary organic aerosol in an urban environment, *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 8323–8339, <https://doi.org/10.5194/acp-21-8323-2021>, 2021.

Via, M., Chen, G., Canonaco, F., Daellenbach, K. R., Chazeanu, B., Chebaicheb, H., Jiang, J., Keernik, H., Lin, C., Marchand, N., Marin, C., O’Dowd, C., Ovadnevaite, J., Petit, J.-E., Pikridas, M., Riffault, V., Sciare, J., Slowik, J. G., Simon, L., Vasilescu, J., Zhang, Y., Favez, O., Prévôt, A. S. H., Alastuey, A., and Cruz Minguillón, M.: *Rolling vs. seasonal* PMF: real-world multi-site and synthetic dataset comparison, *Atmos. Meas. Tech.*, 15, 5479–5495, <https://doi.org/10.5194/amt-15-5479-2022>, 2022.

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.: Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results, *Journal of Aerosol Science*, 39, 827–849, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>, 2008.

Wagner, P. and Kuttler, W.: Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban atmosphere — A case study in Essen, Germany, *Science of The Total Environment*, 475, 104–115, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.026>, 2014.

Wang, M., Kong, W., Marten, R., He, X.-C., Chen, D., Pfeifer, J., Heitto, A., Kontkanen, J., Dada, L., Kürten, A., Yli-Juuti, T., Manninen, H. E., Amanatidis, S., Amorim, A., Baalbaki, R., Baccarini, A., Bell, D. M., Bertozzi, B., Bräkling, S., Brilke, S., Murillo, L. C., Chiu, R., Chu, B., De Menezes, L.-P., Duplissy, J., Finkenzeller, H., Carracedo, L. G., Granzin, M., Guida, R., Hansel, A., Hofbauer, V., Krechmer, J., Lehtipalo, K., Lamkaddam, H., Lampimäki, M., Lee, C. P., Makhmutov, V., Marie, G., Mathot, S., Mauldin, R. L., Mentler, B., Müller, T., Onnela, A., Partoll, E., Petäjä, T., Philippov, M., Pospisilova, V., Ranjithkumar, A., Rissanen, M., Rörup, B., Scholz, W., Shen, J., Simon, M., Sipilä, M., Steiner, G., Stolzenburg, D., Tham, Y. J., Tomé, A., Wagner, A. C., Wang, D. S., Wang, Y., Weber, S. K., Winkler, P. M., Wlasits, P. J., Wu, Y., Xiao, M., Ye, Q., Zauner-Wieczorek, M., Zhou, X., Volkamer, R., Riipinen, I., Dommen, J., Curtius, J., Baltensperger, U., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Kirkby, J., Seinfeld, J. H., El-Haddad, I., Flagan, R. C., and Donahue, N. M.: Rapid growth of new atmospheric particles by nitric acid and ammonia condensation, *Nature*, 581, 184–189, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2270-4>, 2020.

Wang, T., Španěl, P., and Smith, D.: A selected ion flow tube study of the reactions of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, NO<sup>+</sup> and O<sub>2</sub><sup>+</sup> with some phenols, phenyl alcohols and cyclic carbonyl compounds in support of SIFT-MS and PTR-MS, *International Journal of Mass Spectrometry*, 239, 139–146, <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2004.07.022>, 2004.

Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U.: Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *Journal of Aerosol Science*, 34, 1445–1463, [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8), 2003.

Williams, J., Pöschl, U., Crutzen, P. J., Hansel, A., Holzinger, R., Warneke, C., Lindinger, W., and Lelieveld, J.: An Atmospheric Chemistry Interpretation of Mass Scans Obtained from a Proton Transfer Mass Spectrometer Flown over the Tropical Rainforest of Surinam, 34, n.d.

Winiwarter, W., Kuhlbusch, T. A. J., Viana, M., and Hitzenberger, R.: Quality considerations of European PM emission inventories, *Atmospheric Environment*, 43, 3819–3828, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.05.023>, 2009.

Xu, L., Suresh, S., Guo, H., Weber, R. J., and Ng, N. L.: Aerosol characterization over the southeastern United States using high-resolution aerosol mass spectrometry: spatial and seasonal variation of aerosol composition and sources with a focus on organic nitrates, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 7307–7336, <https://doi.org/10.5194/acp-15-7307-2015>, 2015.

Xu, L., Du, L., Tsona, N. T., and Ge, M.: Anthropogenic Effects on Biogenic Secondary Organic Aerosol Formation, *Adv. Atmos. Sci.*, 38, 1053–1084, <https://doi.org/10.1007/s00376-020-0284-3>, 2021.

Xu, W., Han, T., Du, W., Wang, Q., Chen, C., Zhao, J., Zhang, Y., Li, J., Fu, P., Wang, Z., Worsnop, D. R., and Sun, Y.: Effects of Aqueous-Phase and Photochemical Processing on Secondary Organic Aerosol Formation and Evolution in Beijing, China, *Environ. Sci. Technol.*, 51, 762–770, <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b04498>, 2017.

Yu, J., Iii, D. R. C., Griffin, R. J., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products, 52, 1999.

Yuan, B., Coggon, M. M., Koss, A. R., Warneke, C., Eilerman, S., Peischl, J., Aikin, K. C., Ryerson, T. B., and de Gouw, J. A.: Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from concentrated animal feeding operations

(CAFOs): chemical compositions and separation of sources, *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 4945–4956, <https://doi.org/10.5194/acp-17-4945-2017>, 2017a.

Yuan, B., Koss, A. R., Warneke, C., Coggon, M., and Sekimoto, K.: Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences, *Chem. Rev.*, 43, 2017b.

Zaytsev, A., Koss, A. R., Breitenlechner, M., Krechmer, J. E., Nihill, K. J., Lim, C. Y., Rowe, J. C., Cox, J. L., Moss, J., Roscioli, J. R., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Kroll, J. H., and Keutsch, F. N.: Mechanistic study of the formation of ring-retaining and ring-opening products from the oxidation of aromatic compounds under urban atmospheric conditions, *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 15117–15129, <https://doi.org/10.5194/acp-19-15117-2019>, 2019.

Zhang, Q., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R., and Jimenez, J. L.: Deconvolution and Quantification of Hydrocarbon-like and Oxygenated Organic Aerosols Based on Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 4938–4952, <https://doi.org/10.1021/es0485681>, 2005.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R., and Sun, Y.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Anal Bioanal Chem*, 401, 3045–3067, <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5355-y>, 2011.

Zhang, Y., Favez, O., Petit, J.-E., Canonaco, F., Truong, F., Bonnaire, N., Crenn, V., Amodeo, T., Prévôt, A. S. H., Sciare, J., Gros, V., and Albinet, A.: Six-year source apportionment of submicron organic aerosols from near-continuous highly time-resolved measurements at SIRTa (Paris area, France), *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 14755–14776, <https://doi.org/10.5194/acp-19-14755-2019>, 2019.

Zhao, J. and Zhang, R.: Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>) and volatile organic compounds, *Atmospheric Environment*, 38, 2177–2185, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.019>, 2004.

## ANNEXES

A.	Annexes relatives au Chapitre II.....	281
B.	Annexes relatives au Chapitre III.....	290
	Section B.1: Annexes relatives à l'article "Two years of Volatile Organic Compounds online in-situ measurements at SIRTA (Paris region, France) using Proton-Transfer- Reaction Mass Spectrometry" .....	290
	Section B.2: Annexes relatives au Chapitre III .....	310
C.	Annexes relatives au Chapitre V.....	311
D.	Annexes relatives au Chapitre VI .....	316
E.	Liste des publications, présentations et poster.....	322
F.	Publications scientifiques.....	325
G.	Présentation de soutenance de thèse effectuée le 31/03/2023.....	362

## A. Annexes relatives au Chapitre II



Research & Development  
office@ionicon.com

IONICON ANALYTIK GMBH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
A-6020 Innsbruck  
AUSTRIA

Tel: +43 512 214 800  
Fax: +43 512 214 800 099  
www.ionicon.com

### Gas Canister VOC Standard Quality Assurance Certificate

Gas canister serial number: **R0904**

Ionicon guarantees the listed concentrations for a period of 6 months.  
Uncertainty is an estimate of a combination of the uncertainties of the original gravimetric preparation and subsequent analysis.

Compound	Volume mixing ratio / ppmV	Uncertainty / %
Methanol	0.99	±5
Acetonitril	0.99	±6
Acetaldehyde	0.95	±5
Ethanol	1.00	±5
Acrolein	1.01	±5
Acetone	0.98	±5
Isoprene	0.95	±5
Crotonaldehyde	1.01	±5
2-Butanone	0.99	±5
Benzene	0.99	±5
Toluene	0.99	±5
o-Xylene	1.02	±6
Chlorobenzene	1.01	±5
a-Pinene	1.01	±5
1,2-Dichlorobenzene	1.02	±6

Gas canisters are filled at a gauge pressure of 2.8 - 3.8 bar and are leak tested for tightness prior to shipping. Should the canister arrive at a pressure lower than the above range, please contact Ionicon immediately; the canister may have developed a leak during transportation and should be returned to Ionicon for refilling.

Jürgen Dunkl

Canister filled by

Signature

12 December 2017

Date

Ionicon Stamp:

**IONICON ANALYTIK**  
Gesellschaft mbH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
6020 Innsbruck, Austria  
Tel.: +43 (0) 512 214 800  
Fax: +43 (0) 512 214 800-099  
office@ionicon.com  
**www.IONICON.com**

Doc v.4.2; 01.08.2014

Page 1 of 1

Figure A.1: Certificat du standard R0904 utilisé pour la calibration du PTR-Quad-MS

## A. Annexes relatives au Chapitre II



Research & Development  
office@ionicon.com

IONICON ANALYTIK GMBH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
A-6020 Innsbruck  
AUSTRIA

Tel: +43 512 214 800  
Fax: +43 512 214 800 099  
www.ionicon.com

### Gas Canister VOC Standard Quality Assurance Certificate

Gas canister serial number: **L5387**

Ionicon guarantees the listed concentrations for a period of 6 months.  
Uncertainty is an estimate of a combination of the uncertainties of the original gravimetric preparation and subsequent analysis.

Compound	Volume mixing ratio / ppbm	Uncertainty / %
Methanol	98	±9
Acetonitrile	94	±9
Acetone	95	±9
Isoprene	101	±11
Benzene	101	±9
Toluene	97	±9
m-Xylene	99	±9
o-Xylene	95	±9
p-Xylene	101	±9
Trimethylbenzene	94	±10
1,2-Dichlorobenzene	95	±10
1,2,4-Trichlorobenzene	92	±10
Perfluorotributylamine	~ 90	n.a.

Gas canisters are filled at a gauge pressure of 2.8 - 3.8 bar and are leak tested for tightness prior to shipping. Should the canister arrive at a pressure lower than the above range, please contact Ionicon immediately; the canister may have developed a leak during transportation and should be returned to Ionicon for refilling.

Jürgen Dunkl

Canister filled by

Signature

26 September 2019

Date

Ionicon Stamp:

**IONICON ANALYTIK**  
Gesellschaft mbH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
6020 Innsbruck, Austria  
Tel.: +43 (0) 512 214 800  
Fax: +43 (0) 512 214 800-099  
office@ionicon.com  
**www.IONICON.com**

Doc v.6.0; 01.07.2019

Page 1 of 1

Figure A.2: Certificat du standard L5387 utilisé pour la calibration du PTR-Quad-MS

A. Annexes relatives au Chapitre II



SOCIETÀ ITALIANA ACETILENE E DERIVATI  
 S.I.A.D. S.p.A.  
 24126 Bergamo, Italy - Via S. Bernardino, 92  
 Tel. +39 035 328111 - Fax +39 035 315486  
 www.siad.com - siad@siad.eu  
 Capitale Sociale - Share Capital € 25.000.000 i.v. - paid up  
 P.IVA, C.F., Reg. Impr. Bg - VAT and Fiscal Nr.: (IT)00209070168  
 R.E.A. BG-15532 - Export: BG1800472

Stabilimento di Osio Sopra  
 24040 Osio Sopra (BG)  
 S.S. 525 del Brembo, 1  
 Tel. 035/328446  
 Fax 035/502208  
 e-mail: ricerca@siad.eu

13/12/2019

Messers

**IONICON Analytik GmbH**  
**Eduard-Bodem-Gasse 3**  
**6020 Innsbruck**  
**EE**

Delivery address **BERGWERKSTRASSE 5 A-5210 00512 ST. PANTALEON (EE)**  
 Certificate nr **28389 ( 243654 / 11397 )**  
 Customer reference **AT-1904221** Customer order date **27/09/2019**  
 Mixture type **Miscela Gas Campione CLIBombole da 5 L, AL Gas** **Certified Mixture**

**Certified composition**

Components	Requested		Certificated value		Expanded Uncertainty
	Balance		Balance		
NITROGEN	=	1,000 ppmol	=	1,030 ppmol	0,060 ppmol
TOLUENE	=	1,000 ppmol	=	0,999 ppmol	0,068 ppmol
XYLENE, O-	=	1,000 ppmol	=	1,010 ppmol	0,059 ppmol
(+) ALPHA PINENE	=	1,000 ppmol	=	0,924 ppmol	0,064 ppmol
1,2,4-TRICHLOROBENZENE	=	1,000 ppmol	=	0,624 ppmol	0,084 ppmol
ACENAPHTYLENE	=	1,00 ppmol	=	0,98 ppmol	0,12 ppmol
PERFLUOROTRIBUTILAMMINA	=	5,00 ppmol	=	4,85 ppmol	0,45 ppmol
TRIMETHYLAMINE	=	1,000 ppmol	=	1,050 ppmol	0,061 ppmol
ACETALDEHYDE	=	1,00 ppmol	=	1,00 ppmol	0,13 ppmol
ACETIC ACID, GLACIAL	=	1,000 ppmol	=	0,957 ppmol	0,066 ppmol
ACETONE	=	1,000 ppmol	=	0,990 ppmol	0,068 ppmol
ACETONITRILE	=	1,00 ppmol	=	1,01 ppmol	0,13 ppmol
ACROLEIN	=	1,000 ppmol	=	1,000 ppmol	0,068 ppmol
BENZENE	=	1,000 ppmol	=	0,980 ppmol	0,067 ppmol
CHLOROBENZENE	=	1,000 ppmol	=	0,848 ppmol	0,059 ppmol
DICHLOROBENZENE, 1,2- (O-)	=	1,000 ppmol	=	0,915 ppmol	0,063 ppmol
ETHANOL	=	1,000 ppmol	=	1,027 ppmol	0,060 ppmol
ISOPRENE	=	1,000 ppmol	=	0,980 ppmol	0,067 ppmol
METHYL ALCOHOL	=	1,000 ppmol	=	1,120 ppmol	0,064 ppmol
METHYL ETHYL KETONE	=	1,00 ppmol	=	0,96 ppmol	0,12 ppmol
PHENOL	=	1,00 ppmol	=	0,96 ppmol	0,12 ppmol

The reported uncertainties of the results are based on the standard uncertainties multiplied by a coverage factor of k=2, providing a level of confidence of approximately 95%.

ADR Classification **Comp. gas, nos (nitrogen, trimethylamine), - UN 1956 - ADR 2,1A - CEFIC 20G1A**

MSDS number **SI-1956\_1323** Code for preparation **ISO 6142** Code for analysis **ISO 6143**

Traceability **Mixture prepared with gravimetric method. The masses used to calibrate the scales has been calibrated by ACCREDIA LAT Centre 55. Certificate number: 511, 512, 2567, 2568, A1179.**

Notes

- please turn over -

SIAD S.p.A. - Specialty Gas Laboratory Manager  
 Maurizio Tintori

Figure A.3 : Certificat de la bouteille D155286 utilisée pour les calibrations du PTR-Quad-MS et du PTR-ToF-MS



**NATIONAL PHYSICAL LABORATORY**

Teddington Middlesex UK TW11 0LW Telephone +44 20 8977 3222

**Certificate of Calibration**

**NPL CERTIFIED REFERENCE MATERIAL**

**Cylinder Number: D914017**

*This certificate provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, unless permission for the publication of an approved extract has been obtained in writing from NPL Management Ltd. It does not of itself impute to the subject of calibration any attributes beyond those shown by the data contained herein.*

**CUSTOMER:** LCSE  
**ADDRESS:** CEA Saclay, Bat 714, Site de l'Orme des Merisiers, Chemin de Saint Aubin – RD 128, F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France  
**CALIBRATION DATE:** 12 October 2021

**CERTIFIED AMOUNT FRACTION:**

Component	Amount fraction / (µmol/mol)	Component	Amount fraction / (µmol/mol)
Acetaldehyde	1.04 ± 0.11	1,2,4-trifluorobenzene	1.05 ± 0.06
Methanol	0.88 ± 0.09	Toluene	1.12 ± 0.06
Ethanol	0.97 ± 0.10	Hexamethylcyclotrisiloxane	1.21 ± 0.13
Isoprene	0.705 ± 0.036	<i>m</i> -xylene	1.12 ± 0.06
Acetone	0.99 ± 0.05	Octamethylcyclotetrasiloxane	1.39 ± 0.14
Dimethyl sulfide	0.80 ± 0.08	1,2,4-trimethylbenzene	1.23 ± 0.13
Acetonitrile	1.24 ± 0.13	+3-carene	1.12 ± 0.12
Perfluorotributylamine	1.10 ± 0.11	Decamethylcyclopentasiloxane	1.38 ± 0.14
3-buten-2-one	1.03 ± 0.11	1,2,4-trichlorobenzene	1.36 ± 0.14
Butan-2-one	1.10 ± 0.06	Nitrogen	Balance
Benzene	0.950 ± 0.048	-	-

The reported expanded uncertainties are based on standard uncertainties multiplied by a coverage factor  $k = 2$ , providing a coverage probability of approximately 95 %.

**METHODS:** Preparation: gravimetry; Analysis: gas chromatography (FID & MS)  
**TRACEABILITY:** The values on this certificate are traceable to NPL Primary Standards  
**EXPIRY:** Certificate valid for 1 year from the date of issue  
**PRESSURE:** Fill pressure: 104 bar; Minimum utilisation pressure: 10 bar  
**STORAGE:** No special precautions are required  
**HANDLING:** Refer to ISO 16664  
**OUTLET:** BS 341 No. 15 valve  
**INTENDED USE:** Calibration standard

**Reference:** 2021030129 **Date of issue:** 20 October 2021  
**Signed:**  (Authorised Signatory)  
**Name:** Dr D R Worton (on behalf of NPLML)  
**Checked by:**  Page 1 of 1

Figure A.4: Certificat de la bouteille NPL utilisée pour les mesures PTR-MS

## A. Annexes relatives au Chapitre II



Research & Development  
office@ionicon.com

IONICON ANALYTIK GMBH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
A-6020 Innsbruck  
AUSTRIA

Tel: +43 512 214 800  
Fax: +43 512 214 800 099  
www.ionicon.com

### Gas Canister VOC Standard Quality Assurance Certificate

Gas canister serial number: **R2845**

Ionicon guarantees the listed concentrations for a period of 6 months.  
Uncertainty is an estimate of a combination of the uncertainties of the original gravimetric preparation and subsequent analysis.

Compound	Volume mixing ratio / ppm	Uncertainty / %
Methanol	0.99	±6
Acetonitrile	0.99	±6
Acetaldehyde	0.95	±5
Ethanol	1.00	±5
Acrolein	1.01	±5
Acetone	0.98	±5
Isoprene	0.95	±5
Crotonaldehyde	1.01	±5
2-Butanone	0.99	±5
Benzene	0.99	±5
Toluene	0.99	±6
o-Xylene	1.02	±6
Chlorobenzene	1.01	±5
α-Pinene	1.01	±5
1,2-Dichlorobenzene	1.02	±5

Gas canisters are filled at a gauge pressure of 2.8 - 3.8 bar and are leak tested for tightness prior to shipping. Should the canister arrive at a pressure lower than the above range, please contact Ionicon immediately; the canister may have developed a leak during transportation and should be returned to Ionicon for refilling.

Jürgen Dunkl  
Canister filled by

  
Signature

10 December 2018  
Date

Ionicon Stamp:

**IONICON ANALYTIK**  
Gesellschaft mbH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
6020 Innsbruck, Austria  
Tel.: +43 (0) 512 214 800  
Fax: +43 (0) 512 214 800-099  
office@ionicon.com  
www.IONICON.com

Doc v.4.3; 01.03.2018

Page 1 of 1

Figure A.5: Certificat du standard R2845 utilisé pour la calibration du PTR-ToF-MS



NATIONAL PHYSICAL LABORATORY  
 Teddington Middlesex UK TW11 0LW Telephone +44 20 8977 3222



# Certificate of Calibration

NPL PRIMARY REFERENCE MATERIAL

4002

**Cylinder Number: D600076**

*This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service. It provides traceability of measurement to the SI system of units and/or to units of measurement realised at the National Physical Laboratory or other recognised national metrology institutes. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory.*

**CUSTOMER:** CNRS  
**ADDRESS:** L.S.C.E. - CE SACLAY UMR8212, Orme des Merisiers Batiment 701,  
 (Souche: 533181), 91191 Gif sur Yvette CEDEX, France  
**CALIBRATION DATE:** 06 March 2018  
**AMOUNT FRACTIONS:**

Component	Amount fraction / (nmol/mol)	Component	Amount fraction / (nmol/mol)
Ethane	4.43 ± 0.09	Isoprene	4.57 ± 0.14
Ethene	4.34 ± 0.09	Heptane	4.60 ± 0.10
Propane	4.37 ± 0.09	Benzene	4.34 ± 0.09
Propene	4.34 ± 0.09	2,2,4-trimethylpentane	4.32 ± 0.09
2-methylpropane	4.45 ± 0.12	Octane	4.33 ± 0.09
Butane	4.41 ± 0.09	Toluene	4.22 ± 0.11
Ethyne	4.57 ± 0.23	Ethylbenzene	4.56 ± 0.12
trans-but-2-ene	4.43 ± 0.09	m-xylene + p-xylene	8.88 ± 0.23
But-1-ene	4.40 ± 0.09	o-xylene	4.37 ± 0.11
cis-but-2-ene	4.42 ± 0.09	1,3,5-trimethylbenzene	4.17 ± 0.11
2-methylbutane	4.36 ± 0.09	1,2,4-trimethylbenzene	4.41 ± 0.12
Pentane	4.38 ± 0.09	1,2,3-trimethylbenzene	4.18 ± 0.11
1,3-butadiene	4.46 ± 0.09	(+/-)-α-pinene*	4.47 ± 0.14
trans-pent-2-ene	4.40 ± 0.09	(+/-)-β-pinene*	4.36 ± 0.16
Pent-1-ene	4.47 ± 0.09	Limonene*	4.36 ± 0.22
2-methylpentane	4.59 ± 0.10	Nitrogen	balance
Hexane	4.59 ± 0.10		

(\*components outside UKAS scope)

The reported expanded uncertainties are based on standard uncertainties multiplied by a coverage factor  $k = 2$ , providing a coverage probability of approximately 95 %. The uncertainty evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

**METHODS:** Preparation: gravimetry; Analysis: gas chromatography (FID)  
**TRACEABILITY:** The values on this certificate are traceable to NPL Primary Standards  
**EXPIRY:** Certificate valid for 2 years for hydrocarbon components and 1 year for terpene components from date of issue  
**PRESSURE:** Fill pressure: 90 bar; Minimum utilisation pressure: 10 bar  
**STORAGE:** No special precautions are required  
**HANDLING:** Refer to ISO 16664  
**OUTLET:** DIN 477 No. 1 valve  
**INTENDED USE:** Calibration standard

**Reference:** 2017100447 **Date of issue:** 09 March 2018  
**Signed:**  (Authorised Signatory)  
**Name:** Dr P J Brewer (on behalf of NPLML)  
**Checked by:**  Page 1 of 1



*This certificate is consistent with the capabilities that are included in Appendix C of the MRA drawn up by the CIPM. Under the MRA, all participating institutes recognise the validity of each other's calibration and measurement certificates for the quantities, ranges and measurement uncertainties specified in Appendix C (for details see <http://www.bipm.org>).*

NPL.CDS-08973

Figure A.6: Certificat de la bouteille NPL utilisée pour les mesures GC

A. Annexes relatives au Chapitre II

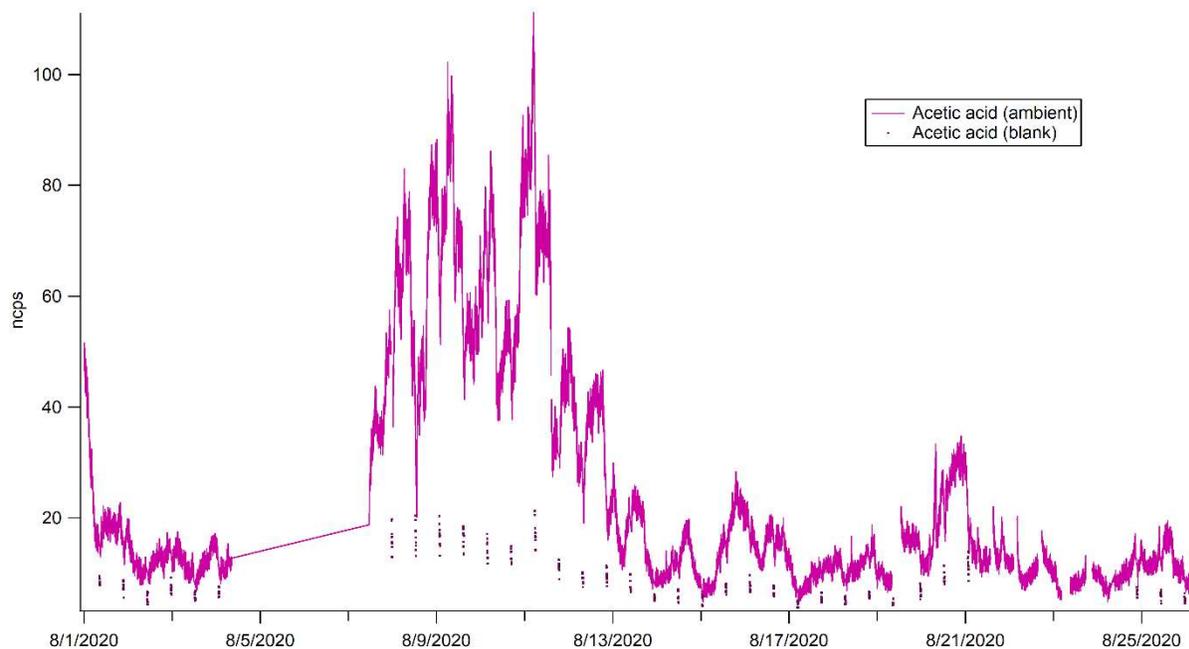


Figure A.7: Signaux blanc et ambiant en août 2020 de l'acide acétique (ncps)

Tableau A.1: Comparaison entre coefficients de calibration des différents standards (%) ainsi que la comparaison avec les coefficients de calibration de la bouteille NPL (%)

	<i>m/z</i> 33	<i>m/z</i> 42	<i>m/z</i> 45	<i>m/z</i> 59	<i>m/z</i> 69	<i>m/z</i> 73	<i>m/z</i> 79	<i>m/z</i> 93	<i>m/z</i> 107	<i>m/z</i> 137
Différence entre les coefficients de calibration (%)	21	15		10	1		2	3	0	
Différence entre standard et NPL (%)	14	18	0	4	4	8	1	2	5	8

A. Annexes relatives au Chapitre II

Tableau A.2: Coefficients de calibration calculés pour les m/z calibrées, en fonction du standard et de la tension du détecteur

Time	Tension SEM (V)	Standard	Coefficients de calibration (ncps/ppb)				
			mz_33 Méthanol	mz_42 Acétonitrile	mz_45 Acétaldéhyde	mz_59 Acétone	mz_69 Isoprène
2020-01-15	2975	R0904	10.71	19.52	18.97	21.22	6.55
2020-01-21	2975	R0904	9.43	18.18	17.63	19.12	5.72
2020-02-25	2975	R0904	9.63	16.23	15.91	16.47	4.75
2020-06-11	3100	R0904	11.73	20.13	20.09	21.90	7.29
2020-07-01	3100	R0904	11.32	20.45	21.37	22.72	7.24
2020-08-07	3100	R0904	11.97	19.64	19.02	20.69	6.87
2020-09-10	3050	R0904	11.41	17.01	16.37	16.86	4.73
2020-10-09	3050	R0904	7.43	14.40	14.80	14.80	4.22
2020-10-09	3050	L5387	10.04	17.89		17.15	4.14
2020-11-09	3050	L5387	7.10	17.38		16.91	4.07
2020-12-11	3050	L5387	8.28	16.98		16.96	3.62
2021-01-15	3200	L5387	8.62	21.14		21.32	5.38
2021-01-28	3200	L5387	9.95	21.87		23.14	6.10
2021-02-25	3250	L5387	9.43	22.10		25.41	6.76
2021-04-06	3375	L5387	10.93	24.01		26.82	7.25
2021-04-26	2300	L5387	9.21	18.87		19.19	5.52
2021-08-16	2350	D155286	8.35	14.37	18.72	21.71	6.46
2021-09-10	2350	D155286	7.87	10.20	12.66	12.99	3.82
2021-09-20	2350	D155286	7.17	14.19	12.72	12.12	3.66
2021-10-25	2375	D155286	5.92	10.37	12.05	10.98	3.31
2021-11-16	2425	D155286	5.43	9.25	11.48	10.57	2.64
2021-11-16	2425	D155286	5.72	9.50	11.85	10.71	2.57
2021-12-15	2450	D155286	6.20	10.66	12.25	11.53	2.84
Time	Tension SEM (V)	Standard	mz_73 MEK	mz_79 Benzène	mz_93 Toluène	mz_107 C8-Arom.	mz_137 Monoterpènes
2020-01-15	2975	R0904	18.63	8.28	7.95	7.06	1.34
2020-01-21	2975	R0904	16.39	7.77	7.05	6.03	1.15
2020-02-25	2975	R0904	13.54	6.12	5.45	4.55	0.84
2020-06-11	3100	R0904	18.56	9.48	9.20	8.33	1.69
2020-07-01	3100	R0904	19.75	8.80	8.85	8.01	1.66
2020-08-07	3100	R0904	17.66	8.37	8.03	7.08	1.39
2020-09-10	3050	R0904	13.76	5.95	5.43	4.47	0.81
2020-10-09	3050	R0904	12.18	5.14	4.49	3.88	0.72
2020-10-09	3050	L5387		5.31	4.70	3.90	
2020-11-09	3050	L5387		4.99	4.24	3.45	
2020-12-11	3050	L5387		4.52	4.70	3.33	
2021-01-15	3200	L5387		7.68	6.89	6.15	
2021-01-28	3200	L5387		8.23	8.07	6.92	
2021-02-25	3250	L5387		9.72	9.53	8.57	

A. Annexes relatives au Chapitre II

2021-04-06	3375	L5387		12.23	11.92	10.81	
2021-04-26	2300	L5387		6.81	6.81	4.99	
2021-08-16	2350	D155286	18.65	9.11	8.82	7.76	1.50
2021-09-10	2350	D155286	10.57	4.35	3.64	2.62	0.44
2021-09-20	2350	D155286	9.79	4.20	3.31	2.37	0.39
2021-10-25	2375	D155286	8.63	4.03	3.01	2.10	
2021-11-16	2425	D155286	7.72	3.18	2.45	1.66	
2021-11-16	2425	D155286	7.64	3.37	2.53	1.83	
2021-12-15	2450	D155286	8.57	3.59	2.79	1.97	0.29

Tableau A.3: Répétabilité sur trois jours des mesures de la bouteille NPL

	<i>m/z</i> 33	<i>m/z</i> 42	<i>m/z</i> 45	<i>m/z</i> 59	<i>m/z</i> 69	<i>m/z</i> 71
Répétabilité (%)	10	10	4	3	3	5
	<i>m/z</i> 73	<i>m/z</i> 79	<i>m/z</i> 93	<i>m/z</i> 107	<i>m/z</i> 121	<i>m/z</i> 137
Répétabilité (%)	2	1	3	5	12	3

Tableau A.4: Comparaison calcul par les guidelines ACTRIS de 2014 et de 2022 pour la période septembre à décembre 2020. La LOD est en ppb tandis que l'erreur est en %.

	<b><i>m/z</i> 33</b>	<b><i>m/z</i> 42</b>	<b><i>m/z</i> 45</b>	<b><i>m/z</i> 57</b>	<b><i>m/z</i> 59</b>	<b><i>m/z</i> 69</b>
LOD (ACTRIS 2014)	1604	55	349	93	112	266
LOD (ACTRIS 2022)	374	12	81	21	22	63
Erreur (ACTRIS 2014)	30	35	30	27	7	52
Erreur (ACTRIS 2022)	29	23	22	24	21	50
	<b><i>m/z</i> 73</b>	<b><i>m/z</i> 79</b>	<b><i>m/z</i> 93</b>	<b><i>m/z</i> 107</b>	<b><i>m/z</i> 137</b>	
LOD (ACTRIS 2014)	105	158	171	274	140	
LOD (ACTRIS 2022)	21	36	38	59	48	
Erreur (ACTRIS 2014)	30	45	41	71	178	
Erreur (ACTRIS 2022)	31	30	33	51	89	

## B. Annexes relatives au Chapitre III

Section B.1: Supplementary material for "Two years of Volatile Organic Compounds online in-situ measurements at SIRTa (Paris region, France) using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry"

*Texte B.1: Kinetic approach for volume mixing ratio calculation using instrumental transmission*

To obtain the sensitivity (in ncps/ppb) of compounds not present in the calibration standard, first the transmission of compounds present in the standard is calculated, based on the instrument's parameters and following Equation S1 (Taipale et al., 2008):

$$\frac{T_{RH^+}}{T_{H_3O^+}} = 10^9 \frac{p_{drift}}{I_{norm} p_{norm}} \frac{\mu_0 N_0}{kL} \frac{E}{N^2} S_{norm} \quad (B.1)$$

With  $p_{drift}$  being the drift pressure,  $I_{norm}$  the normalized intensity (equal to  $10^6$ ),  $p_{norm}$  the normal pressure,  $\mu_0$  being the reduced ion mobility of the primary ions and equal to  $2.8 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $N_0$  the number density of air at standard conditions,  $k$  being the reaction rate constant of the given compound,  $L$  the length of the drift tube,  $E = U_{drift}/L$ ,  $N = N_{Ap_{drift}}/(RT_{drift})$ , and  $S_{norm}$  the normalized sensitivity obtained by a standard calibration. The  $k$  rates used in this study are summarized in Table 1; for unknown compounds or rates, a value of  $3 \cdot 10^{-9} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}$  is used, as usually recommended, because most proton transfer reaction constants range  $2\text{-}4 \cdot 10^{-9} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1}$  (ACTRIS guidelines, Holzinger, 2015).

From the transmission coefficients of calibrated  $m/z$ , a transmission curve is modelled, from which the transmission coefficients of the other  $m/z$  are extracted and used to retrieve the sensitivity ( $S_{norm}$ ) using a reversed equation of (S1).

*Texte B.2: Discussion for tentative attribution of the measured  $m/z$ , based on PTR-ToF-MS measurements and the literature*

$m/z$  31 was assigned to  $\text{CH}_2\text{O}$  (formaldehyde), which cannot be precisely quantified by PTR-MS, due to its proton affinity being too close to that of water, and is thus defined as its proxy.  $m/z$  33 was assigned to  $\text{CH}_3\text{OH}$  (methanol), the main alcohol present in the atmosphere, and is also the most important oxygenated VOC; although at this mass there are interferences from  $\text{O}_2^+$ , thus resulting in a high background. At  $m/z$  42,  $\text{CH}_3\text{CN}$  (acetonitrile) is the main compound measured; interferences from other compounds are negligible (Yuan et al., 2017b). Acetaldehyde is the main component detected at  $m/z$  45 (de Gouw and Warneke, 2007).  $m/z$  46 can correspond to several compounds: it was mostly identified as  $\text{CH}_3\text{NO}$  and  $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ , respectively formamide and dimethylamine, both compounds emitted by agricultural activities (Yuan et al., 2017a; Kammer et al., 2019a).

However, a few studies reported this mass as  $\text{NO}_2^+$ , that would correspond notably to peroxyacetyl nitrate (PAN) fragmentations (Yuan et al., 2017b) or other organic nitrates (Aoki et al., 2007; Duncianu et al., 2017), but cannot be precisely quantify using  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionization. In this study, we will refer to it as  $m/z$  46 (or  $m/z$  46).  $m/z$  47 corresponds to  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$  (ethanol) and  $\text{CH}_2\text{O}_2$  (formic acid) and will therefore be referred to as their sum, although the sensitivity of ethanol is lower than that of formic acid. Their seasonal contribution can be found in Tableau III.2, and shows that  $m/z$  47 is dominated by formic acid in spring and summer ( $> 90\%$ ), but in autumn and winter, ethanol contribution becomes significant. This is a similar trend to that of furan's and isoprene's contributions to  $m/z$  69.  $m/z$  57 is usually attributed to propenal ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ) (Knighton et al., 2007; Languille et al., 2020), but there are interferences from  $\text{C}_4\text{H}_8$ : butenes or other hydrocarbons' fragmentations, that cannot be precisely quantified but seem to be dominant in our study (Table 2).  $m/z$  58 was assigned to allylamine, a compound emitted by agricultural activities (Kammer et al., 2019a).  $m/z$  59 could be correspond to  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (acetone + propanal),  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (butane) and  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$  (glyoxal); PTR-ToF-MS measurements showed that in all seasons,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  is dominant by about 97%. de Gouw and Warneke (2007) indicated that propanal is also negligible and  $m/z$  59 can be regarded as acetone only.  $m/z$  60 was assigned to trimethylamine, which is mostly emitted by agricultural activities (Kammer et al., 2019a).  $m/z$  61 is attributed to acetic acid, an agricultural and biogenic compound.  $m/z$  63 was assigned to dimethylsulfide, emitted by phytoplanktonic activities in the oceans.  $m/z$  69 corresponds to  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ : furan and  $\text{C}_5\text{H}_8$ : isoprene and fragments of methylbutenol (MBO), but PTR-ToF-MS measurements showed that MBO is negligible (see discussion of  $m/z$  87). Furan is emitted by biomass-burning activities and has highest contributions in autumn and winter (47-67% of  $m/z$  69, Tableau III.2); while in spring and summer,  $m/z$  69 can be almost exclusively attributed to isoprene (97-96% of  $m/z$  69, Tableau III.2), due to its important biogenic source, although it can also be emitted by anthropogenic sources (Borbon et al., 2001; Wagner and Kuttler, 2014; Panopoulou, 2020).  $m/z$  71 was mainly (by about 85%) attributed to  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ , the sum of methyl vinyl ketone (MVK), methacrolein (MACR), ISOPOOH, and crotonaldehyde. ISOPOOH are formed from isoprene oxidation under low  $\text{NO}_x$  conditions (Surratt et al., 2010; Budisulistiorini et al., 2013), and so are expected to be low in a suburban area. In summer, MVK + MACR would be dominant as they are the main isoprene oxidation products, and crotonaldehyde might dominate  $m/z$  71 in winter, due to its wood burning source (Lipari et al., 1984; Languille et al., 2020). Due to its overall higher level in summer, this  $m/z$  will be considered as MVK + MACR.  $m/z$  73 was mainly attributed to methyl ethyl ketone (MEK) in ambient air (Yuan et al., 2017b).  $m/z$  75 was identified as  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$  (methylacetate, hydroxyacetone, propanoic acid); methylacetate would be a biomass burning compound (Bruns et al., 2017), while

hydroxyacetone and propanoic acid are of biogenic origins (Yuan et al., 2017b). It is not possible to separate these compounds because they are isomers, but methylacetate is expected to be the dominant VOC in winter and hydroxyacetone + propanoic acid to be dominant in summer.  $m/z$  79 was assigned to benzene ( $C_6H_6$ ).  $m/z$  81 was assigned to fragments of monoterpenes (mostly) and of PAHs.  $m/z$  83 was identified as methylfuran ( $C_5H_6O$ ), that can be found in biomass burning plumes (Bruns et al., 2016), and as a minor oxidation product of isoprene (Kroll et al., 2006; and references therein). This mass was also identified as  $C_6H_{10}$ , fragments of hydrocarbons (HC) from gasoline and diesel cars (Gueneron et al., 2015). In winter and autumn, methylfuran is dominant (Tableau III.2) while  $C_6H_{10}$  is significant in spring and summer.  $m/z$  85 was mainly assigned to methylbutenone ( $C_5H_8O$ ), identified as a biomass burning compound, by (Bruns et al., 2017) and as a biogenic compound by Kroll et al. (2006).  $m/z$  87 was assigned to  $C_4H_6O_2$  (butanedione + methacrylic acid) and  $C_5H_{10}O$  (methylbutenol, MBO). Butanedione was found in biomass burning plumes (Bruns et al., 2017), methacrylic acid was identified as an isoprene oxidation product (Williams et al., 2001; Nguyen, 2012) and MBO was shown to be emitted by biogenic sources (Holzinger et al., 2005; Kim et al., 2010). PTR-ToF-MS measurements showed that  $C_4H_6O_2$  is dominant (> 80%), thus butanedione would be the main compound in winter and methacrylic acid (MAA) in summer.  $m/z$  93 was assigned to toluene ( $C_7H_8$ ), a major traffic compound.  $m/z$  97 can be attributed to several compounds such as  $C_2$ -substituted furans and furaldehydes (Yuan et al., 2017b), but Bruns et al. (2017) reported this mass as furfural ( $C_5H_4O_2$ ) in biomass-burning influenced regions, and Languille et al. (2020) also defined  $m/z$  97 as furfural in winter at SIRTA.  $m/z$  99 was identified as  $C_5H_6O_2$  (furfuryl alcohol) by Stockwell et al. (2015), and as  $C_4H_2O_3$  (furandione) by Bruns et al. (2017), both present in aged biomass burning plumes. In this study, both compounds are present so this mass will be regarded as their sum.  $m/z$  107 was assigned to  $C_8H_{10}$  ( $C_8$ -aromatics: xylenes, ethylbenzene) and  $C_7H_6O$  (benzaldehyde);  $C_8$ -aromatics are dominant by about 80% (Tableau III.2), and thus this mass will be regarded as mainly  $C_8$ -aromatics.  $m/z$  111 was identified as benzenediol by Bruns et al. (2016) as a biomass burning compound.  $m/z$  121 was assigned to  $C_9$ -aromatics (trimethylbenzenes), mainly emitted by traffic.  $m/z$  137 was assigned to monoterpenes, for which the main source is supposed to be biogenic, although anthropogenic sources, traffic and wood burning, were identified recently (Panopoulou et al., 2020).  $m/z$  139 was assigned to nopinone, an oxidation product of monoterpenes.  $m/z$  147 was assigned to dichlorobenzene.  $m/z$  151 is identified as  $C_9H_{10}O_2$ , pinonaldehyde, an alpha-pinene ozonolysis product. Pinonaldehyde is measured at  $m/z$  169 and at  $m/z$  151, which corresponds to pinonaldehyde- $H_2O$ .

B. Annexes relatives au Chapitre III

Tableau B.1: Instrument parameters throughout the two-year measurement period

Name	Symbol	Value (unit)
Pressure in the drift chamber	$P_{\text{drift}}$	2.2 mbar
Pressure in the detector	$P_{\text{detect}}$	$1.7\text{--}3.3 \cdot 10^{-5}$ mbar
Controlled pressure	$P_{\text{control}}$	352–484 mbar
Temperature in the drift chamber	$T_{\text{drift}}$	60 °C
Temperature in the inlet tube	$T_{\text{inlet}}$	60 °C
Voltage in the drift chamber	$U_{\text{drift}}$	600 V
Water flow	$F_{\text{H}_2\text{O}}$	5–8 mL·min <sup>-1</sup>
Voltage	$U_{\text{SO}}$	90–130 V
Voltage	$U_{\text{S}}$	80–120 V
Source intensity	$I_{\text{hc}}$	3–6 mA
Voltage in the SEM	$U_{\text{SEM}}$	2000–3500 V
Drift tube length	L	9.2 cm
Collision energy	E/N	134.4 Td

Tableau B.2: Standard canisters used for calibration throughout the two-year measurement period

Start	End	Reference of standard	Composition	VMR
1/18/2020	9/10/2020	R0904, Ionicon Analytik	Methanol, Acetonitrile, Acetaldehyde, Acrolein, Acetone, Isoprene, Crotonaldehyde, 2-Butanone, Benzene,	1 ppm
9/10/2020	6/15/2021	L5387, Ionicon Analytik	Toluene, o-Xylene, $\alpha$ -pinene, 1,2-Dichlorobenzene Methanol, Acetonitrile, Acetone, Isoprene, Benzene,	100 ppb
9/1/2021	12/31/2021	D155286, SIAD	Toluene, Xylenes, Trimethylbenzene, 1,2-Dichlorobenzene Methanol, Acetonitrile, Acetaldehyde, Acrolein, Acetone, MEK,	1 ppm
5/23/2022	current	NPL	Benzene, Toluene, o-Xylene, $\alpha$ -pinene, 1,2-Dichlorobenzene Methanol, Acetonitrile, Acetaldehyde, Acetone, Isoprene, Dimethylsulfide, 3-Buten-2-one, 2-Butanone, Benzene,	1 ppm
			Toluene, m-Xylene, 1,2,4-Trimethylbenzene, 3-Carene	

## B. Annexes relatives au Chapitre III

*Tableau B.3: Sensitivity coefficients (ncps/ppb) throughout the 2020-2021 period*

Time	SEM voltage (V)	Standard	mz_33 Methanol	mz_42 Acetonitrile	mz_45 Acetaldehyde	mz_57 Propenal	mz_59 Acetone	mz_69 Isoprene
1/15/2020	2975	R0904	10.71	19.52	18.97	17.67	21.22	6.55
1/21/2020	2975	R0904	9.43	18.18	17.63	15.81	19.12	5.72
2/25/2020	2975	R0904	9.63	16.23	15.91	13.83	16.47	4.75
6/11/2020	3100	R0904	11.73	20.13	20.09	18.80	21.90	7.29
7/1/2020	3100	R0904	11.32	20.45	21.37	18.14	22.72	7.24
8/7/2020	3100	R0904	11.97	19.64	19.02	17.97	20.69	6.87
9/10/2020	3050	R0904	11.41	17.01	16.37	14.04	16.86	4.73
10/9/2020	3050	L5387	10.04	17.89			17.15	4.14
11/9/2020	3050	L5387	7.10	17.38			16.91	4.07
12/11/2020	3050	L5387	8.28	16.98			16.96	3.62
1/15/2021	3200	L5387	8.62	21.14			21.32	5.38
1/28/2021	3200	L5387	9.95	21.87			23.14	6.10
2/25/2021	3250	L5387	9.43	22.10			25.41	6.76
4/6/2021	3375	L5387	10.93	24.01			26.82	7.25
4/26/2021	2300	L5387	9.21	18.87			19.19	5.52
5/27/2021	2350	L5387	8.91	19.53			20.04	5.06
8/16/2021	2350	D155286	8.35	14.37	18.72	16.30	21.71	6.46
9/10/2021	2350	D155286	7.87	10.20	12.66	8.58	12.99	3.82
9/20/2021	2350	D155286	7.17	14.19	12.72	8.59	12.12	3.66
10/25/2021	2375	D155286	5.92	10.37	12.05	4.15	10.98	3.31
11/16/2021	2425	D155286	5.43	9.25	11.48	7.99	10.57	2.64
11/16/2021	2425	D155286	5.72	9.50	11.85	8.29	10.71	2.57
12/15/2021	2450	D155286	6.20	10.66	12.25	8.93	11.53	2.84

Time	SEM voltage (V)	Standard	mz_73 MEK	mz_79 Benzene	mz_93 Toluene	mz_107 C8-Aromatics	mz_137 Monoterpenes	mz_147 Dichlorobenzene
1/15/2020	2975	R0904	18.63	8.28	7.95	7.06	1.34	1.65
1/21/2020	2975	R0904	16.39	7.77	7.05	6.03	1.15	1.36
2/25/2020	2975	R0904	13.54	6.12	5.45	4.55	0.84	0.90
6/11/2020	3100	R0904	18.56	9.48	9.20	8.33	1.69	1.94

B. Annexes relatives au Chapitre III

7/1/2020	3100	R0904	19.75	8.80	8.85	8.01	1.66	1.81
8/7/2020	3100	R0904	17.66	8.37	8.03	7.08	1.39	1.56
9/10/2020	3050	R0904	13.76	5.95	5.43	4.47	0.81	0.94
10/9/2020	3050	L5387		5.31	4.70	3.90		0.84
11/9/2020	3050	L5387		4.99	4.24	3.45		0.80
12/11/2020	3050	L5387		4.52	4.70	3.33		0.68
1/15/2021	3200	L5387		7.68	6.89	6.15		1.52
1/28/2021	3200	L5387		8.23	8.07	6.92		1.75
2/25/2021	3250	L5387		9.72	9.53	8.57		2.08
4/6/2021	3375	L5387		12.23	11.92	10.81		3.26
4/26/2021	2300	L5387		6.81	6.81	4.99		1.42
5/27/2021	2350	L5387		7.28	6.17	4.79		1.32
8/16/2021	2350	D155286	18.65	9.11	8.82	7.76	1.50	1.75
9/10/2021	2350	D155286	10.57	4.35	3.64	2.62	0.44	0.57
9/20/2021	2350	D155286	9.79	4.20	3.31	2.37	0.39	0.45
10/25/2021	2375	D155286	8.63	4.03	3.01	2.10		0.37
11/16/2021	2425	D155286	7.72	3.18	2.45	1.66		0.29
11/16/2021	2425	D155286	7.64	3.37	2.53	1.83		0.29
12/15/2021	2450	D155286	8.57	3.59	2.79	1.97	0.29	0.39

Tableau B.4: Sensitivities (ncps/ppb) obtained for calibrations at various relative humidities

Relative humidity	m/z 33	m/z 42	m/z 45	m/z 59	m/z 69	m/z 71
30 %	8.1	17.0	20.5	22.4	8.6	23.3
60 %	8.1	19.0	18.2	22.1	7.9	21.0
90 %	8.7	19.6	18.8	22.7	8.0	21.9
CV (%)	5	7	6	1	5	5
Relative humidity	m/z 73	m/z 79	m/z 93	m/z 107	m/z 121	m/z 137
30 %	21.9	13.6	14.4	13.6	11.1	4.1
60 %	22.2	13.3	14.4	13.4	10.7	4.1
90 %	22.4	13.2	14.2	13.3	10.8	4.2
CV (%)	1	1	1	1	2	2

CV = coefficient of variation

## B. Annexes relatives au Chapitre III

*Tableau B.5: Mean and standard deviation values for target bottle measurements*

m/z	m/z 33	m/z 42	m/z 45	m/z 46	m/z 57	m/z 59	m/z 60	m/z 61	m/z 69	m/z 71
Mean (ppb)	3.22	0.25	23.68	1.04	1.53	16.58	0.86	0.53	1.82	0.57
Standard deviation	0.72	0.03	2.68	0.57	0.43	0.98	0.16	0.27	0.24	0.17
m/z	m/z 73	m/z 79	m/z 83	m/z 85	m/z 87	m/z 93	m/z 97	m/z 107	m/z 121	
Mean (ppb)	1.38	0.41	0.51	0.31	1.90	0.39	0.39	0.59	0.34	
Standard deviation	0.18	0.05	0.16	0.16	0.32	0.05	0.16	0.10	0.15	

## B. Annexes relatives au Chapitre III

*Tableau B.6: Descriptive statistics obtained for 2020 and 2021. Values are in ppb*

	Mean 2020	Median 2020	25th percentile 2020	75th percentile 2020	sigma 2020	Mean 2021	Median 2021	25th percentile 2021	75th percentile 2021	sigma 2021
Methanol	2.87	2.05	0.96	3.81	2.86	2.87	2.07	1.28	3.46	2.87
Acetone	1.06	0.83	0.48	1.31	0.85	0.93	0.70	0.45	1.21	1.06
Acetic acid	0.68	0.41	0.21	0.83	0.75	0.58	0.43	0.22	0.80	0.68
Acetaldehyde	0.58	0.42	0.26	0.74	0.50	0.61	0.50	0.31	0.80	0.58
Ethanol + Formic acid	0.49	0.32	0.16	0.60	0.54	0.49	0.40	0.27	0.63	0.49
MEK	0.19	0.14	0.09	0.24	0.17	0.18	0.15	0.09	0.23	0.19
Butandione + MAA	0.11	0.09	0.04	0.17	0.12	0.09	0.10	0.04	0.16	0.11
m75 – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0.12	0.07	0.04	0.14	0.12	0.10	0.08	0.05	0.13	0.12
Pinonaldehyde	0.13	0.06	0.03	0.15	0.19	0.06	0.04	0.02	0.07	0.13
MVK+MACR	0.06	0.04	-0.03	0.11	0.12	0.09	0.08	0.02	0.14	0.06
Methylfuran + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0.06	0.05	0.03	0.10	0.07	0.03	0.01	0.00	0.04	0.06
Furfural	0.06	0.04	0.02	0.07	0.06	0.05	0.04	0.03	0.07	0.06
Furandione + furfuryl alcohol	0.05	0.03	0.02	0.06	0.06	0.05	0.03	0.02	0.06	0.05
Formaldehyde proxy	0.04	0.03	0.02	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02	0.05	0.04
Nopinone	0.03	0.03	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.00	0.02	0.03
Benzenediol	0.03	0.03	0.01	0.05	0.04	0.03	0.02	0.01	0.04	0.03
Methylbutenone	0.03	0.02	0.01	0.04	0.03	0.03	0.02	0.01	0.04	0.03
Toluene	0.17	0.10	0.06	0.19	0.20	0.18	0.12	0.07	0.22	0.17
C8_Aromatics	0.13	0.10	0.05	0.16	0.13	0.15	0.13	0.09	0.20	0.13
Benzene	0.14	0.08	0.04	0.16	0.19	0.14	0.09	0.05	0.18	0.14
C9_Aromatics	0.08	0.06	0.03	0.11	0.10	0.09	0.06	0.04	0.11	0.08
Isoprene + Furan	0.25	0.18	0.11	0.31	0.24	0.34	0.25	0.14	0.45	0.25
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + Propenal	0.24	0.16	0.08	0.29	0.31	0.16	0.12	0.07	0.19	0.24
Monoterpenes	0.10	0.07	0.04	0.13	0.15	0.07	0.05	0.03	0.09	0.10
Monoterpenes frag	0.05	0.04	0.03	0.06	0.07	0.06	0.04	0.03	0.06	0.05
m46	0.53	0.18	0.03	0.57	1.02	0.49	0.20	0.04	0.55	0.53
Trimethylamine	0.08	0.07	0.05	0.10	0.04	0.09	0.07	0.05	0.12	0.08
Acetonitrile	0.07	0.06	0.04	0.08	0.05	0.06	0.05	0.03	0.08	0.07
Allylamine	0.02	0.02	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02
DMS	0.02	0.02	0.00	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03	0.02
Dichlorobenzene	0.03	0.02	0.01	0.05	0.04	0.01	0.01	0.00	0.02	0.03
TOTAL	19.11	14.52	8.46	24.09	15.91	17.65	14.49	9.33	23.31	19.11

## B. Annexes relatives au Chapitre III

Tableau B.7: Percentage of occurrence of air mass clusters per season

%	DJF	MAM	JJA	SON
Continental	21	37	18	23
Anticyclonic	26	20	24	31
Oceanic 1	45	13	23	19
Oceanic 2	26	21	29	24
North 1	13	35	28	24
North 2	16	40	17	27

Tableau B.8: Mean VOC levels (ppb) per cluster

	Continental	Anticyclonic	Oceanic_1	Oceanic_2	North_1	North_2
Formaldehyde proxy	0.17	0.14	0.03	0.07	0.14	0.09
Methanol	4.57	3.98	1.64	2.02	3.17	1.70
Acetonitrile	0.12	0.10	0.07	0.07	0.10	0.07
Acetaldehyde	1.05	0.76	0.29	0.39	0.74	0.47
mz_46	1.48	0.57	0.05	0.18	0.83	0.50
Ethanol + Formic acid	0.87	0.59	0.24	0.34	0.63	0.38
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + Propenal	0.41	0.36	0.19	0.21	0.39	0.26
Allylamine	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02
Acetone	1.64	1.31	0.62	0.71	1.15	0.63
Trimethylamine	0.10	0.09	0.04	0.05	0.07	0.04
Acetic acid	1.25	0.83	0.25	0.39	0.78	0.49
DMS	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
Isoprene + Furan	0.28	0.30	0.14	0.14	0.20	0.11
MVK + MACR	0.16	0.14	0.06	0.07	0.10	0.04
MEK	0.32	0.25	0.10	0.12	0.23	0.15
m75 – C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0.20	0.15	0.05	0.06	0.12	0.08
Benzene	0.23	0.17	0.08	0.10	0.16	0.13
Monoterpenes frag	0.07	0.07	0.04	0.04	0.07	0.04
Methylfuran + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	0.08	0.08	0.04	0.04	0.07	0.04
Methylbutenone	0.04	0.04	0.02	0.02	0.03	0.02
Butanedione + MAA	0.14	0.12	0.00	0.03	0.11	0.05
Toluene	0.29	0.22	0.08	0.11	0.23	0.13
Furfural	0.07	0.07	0.03	0.03	0.05	0.04
Furandione + furfuryl alcohol	0.06	0.05	0.02	0.03	0.04	0.03
C8-Aromatics	0.24	0.18	0.06	0.09	0.19	0.10

B. Annexes relatives au Chapitre III

Benzenediol	0.04	0.04	0.02	0.02	0.04	0.03
C9-Aromatics	0.12	0.10	0.05	0.06	0.13	0.07
Monoterpenes	0.11	0.13	0.07	0.06	0.09	0.06
Nopinone	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02
Dichlorobenzene	0.02	0.02	0.01	0.02	0.02	0.02
Pinonaldehyde	0.06	0.06	0.04	0.04	0.04	0.05

Tableau B.9: Correlations of VOCs with external tracers in winter

TRAFFIC WINTERS	R <sup>2</sup>	WOOD BURNING WINTERS	R <sup>2</sup>	MONOTERPENES WINTERS	R <sup>2</sup>
m93xBCff	0.72	m83xBCwb	0.88	m137xm97	0.23
m107xBCff	0.80	m85xBCwb	0.83	m137xBCff	0.30
m121xBCff	0.77	m87xBCwb	0.53	m137xNO2	0.23
m93xNO2	0.65	m97xBCwb	0.75	m137xm93	0.42
m107xNO2	0.64	m99xBCwb	0.74	m137xm107	0.39
m121xNO2	0.61	m111xBCwb	0.67	m137xm121	0.37
m93xm107	0.86			m81xm97	0.35
m93xm121	0.85			m81xBCff	0.43
m107xm121	0.86			m81xNO2	0.37
				m81xm93	0.59
				m81xm107	0.52
				m81xm121	0.53

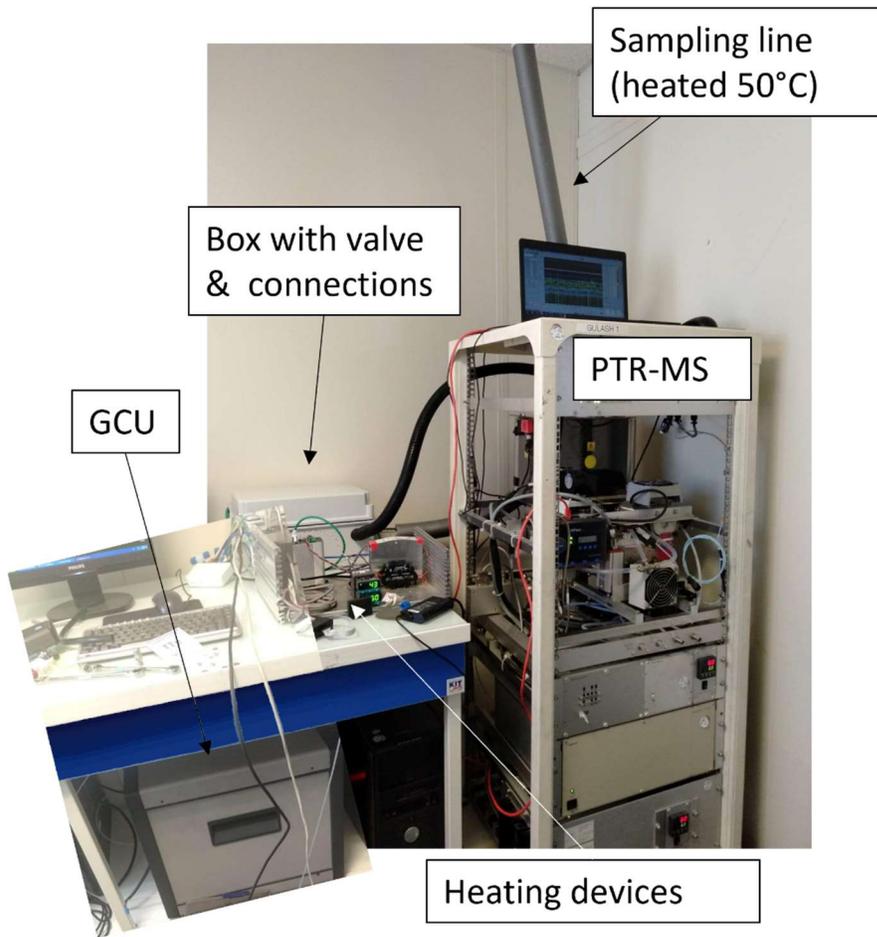


Figure B.1: Experimental set-up of the PTR-MS for long-term VOC measurements at SIRTA.

B. Annexes relatives au Chapitre III

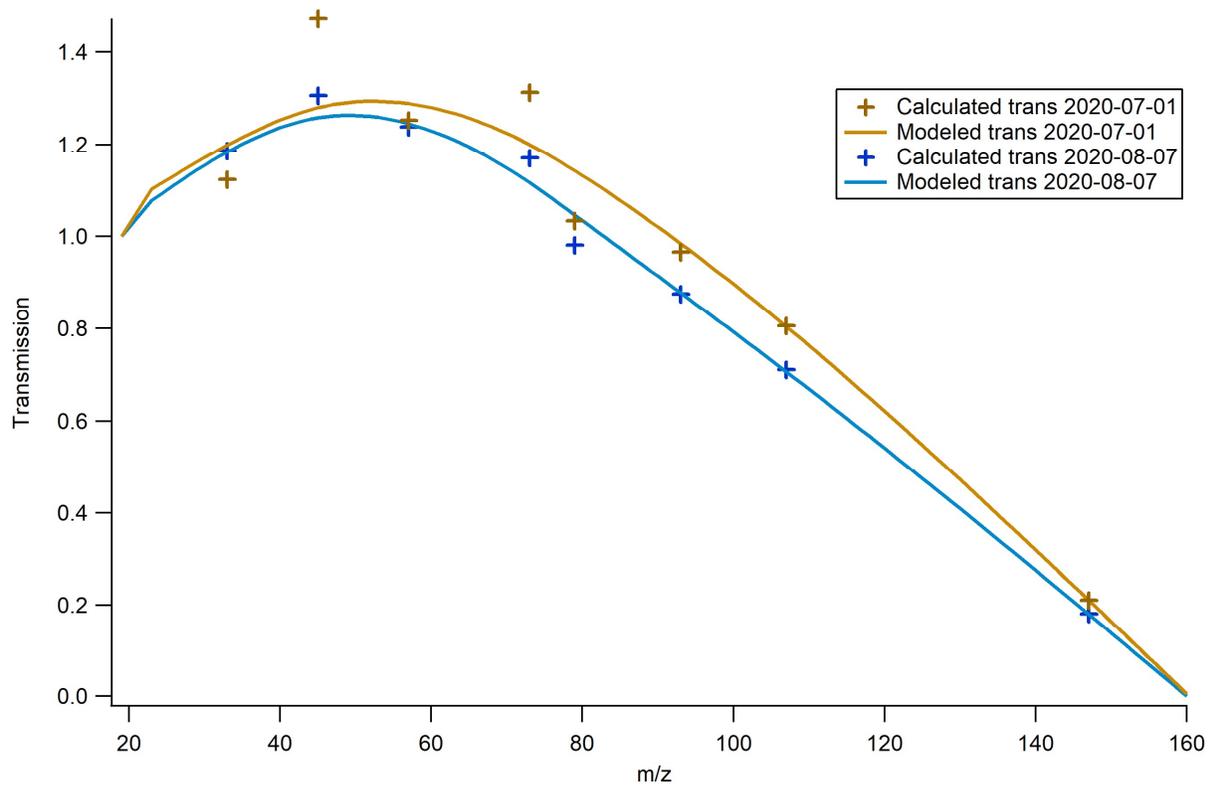


Figure B.2: Examples of transmission curves plotted by interpolation of calculated transmissions from the calibrations of 7/1/2020 and 8/7/2020.

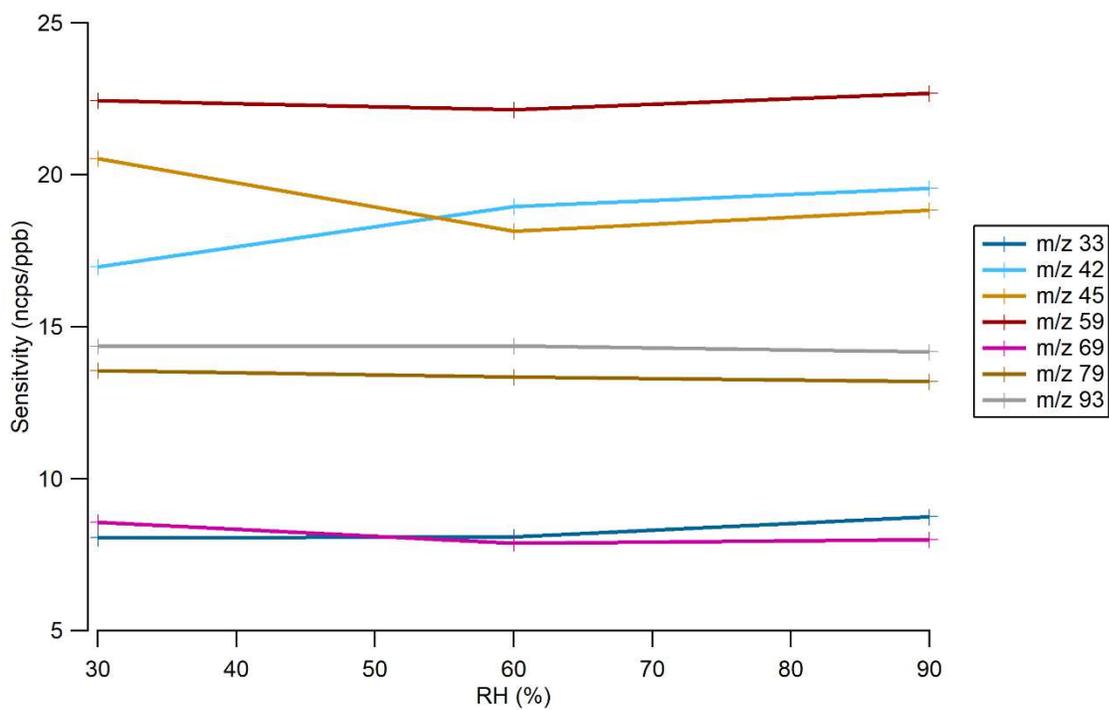


Figure B.3: Sensitivities vs RH during the tests performed on August 4th, 2022

B. Annexes relatives au Chapitre III

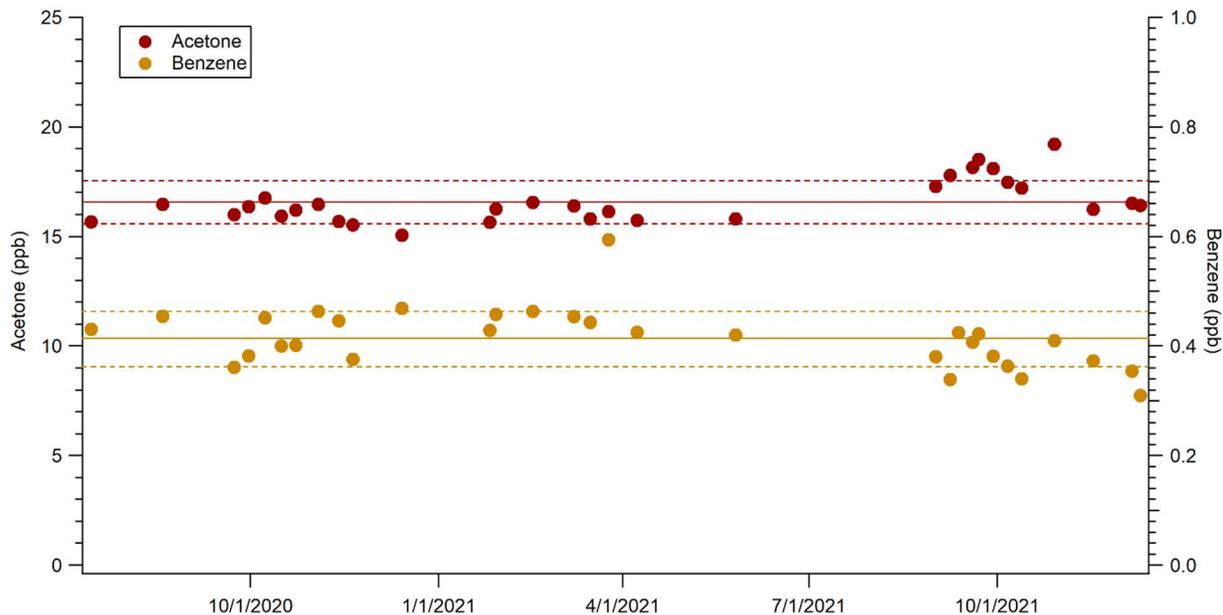


Figure B.4: Temporal evolution of acetone and benzene measurements from the target bottle. The lines represent the mean value while the dashed lines represent mean  $\pm$  standard deviation.

Figure B.4 shows the temporal evolution of the measurements of acetone and benzene from the target bottle. In 2020 and early 2021, these measurements show small fluctuations but are mainly stable; however, by the end of 2021 the VMR of benzene decreases, due to the lower sensitivity ( $< 5$  ncps/ppb). The PTR-MS underwent an important maintenance early 2022 that solved this issue (benzene sensitivity around 13 ncps/ppb).

B. Annexes relatives au Chapitre III

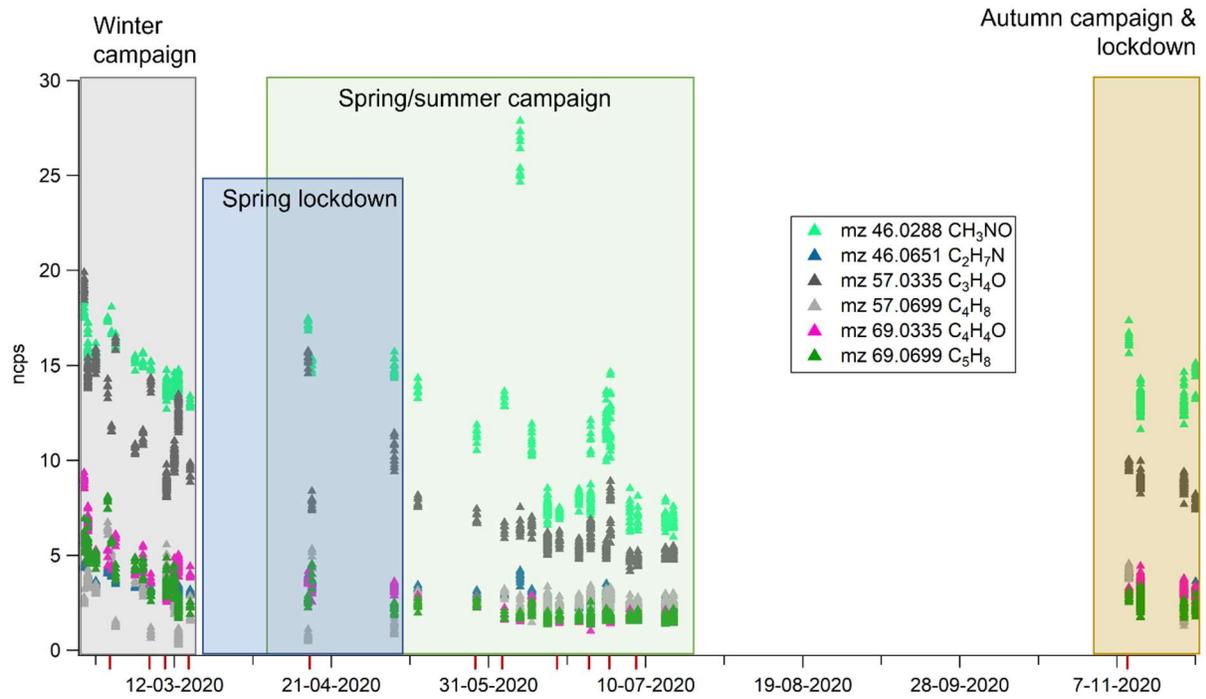


Figure B.5: Blanks performed in 2020 for a selection of PTR-ToF-MS  $m/z$ . Calibrations are indicated by red sticks.

## B. Annexes relatives au Chapitre III



Research & Development  
office@ionicon.com

IONICON ANALYTIK GMBH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
A-6020 Innsbruck  
AUSTRIA

Tel: +43 512 214 800  
Fax: +43 512 214 800 099  
www.ionicon.com

### Gas Canister VOC Standard Quality Assurance Certificate

Gas canister serial number: **R2845**

Ionicon guarantees the listed concentrations for a period of 6 months.  
Uncertainty is an estimate of a combination of the uncertainties of the original gravimetric preparation and subsequent analysis.

Compound	Volume mixing ratio / ppm	Uncertainty / %
Methanol	0.99	±6
Acetonitrile	0.99	±6
Acetaldehyde	0.95	±5
Ethanol	1.00	±5
Acrolein	1.01	±5
Acetone	0.98	±5
Isoprene	0.95	±5
Crotonaldehyde	1.01	±5
2-Butanone	0.99	±5
Benzene	0.99	±5
Toluene	0.99	±6
o-Xylene	1.02	±6
Chlorobenzene	1.01	±5
α-Pinene	1.01	±5
1,2-Dichlorobenzene	1.02	±5

Gas canisters are filled at a gauge pressure of 2.8 - 3.8 bar and are leak tested for tightness prior to shipping. Should the canister arrive at a pressure lower than the above range, please contact Ionicon immediately; the canister may have developed a leak during transportation and should be returned to Ionicon for refilling.

Jürgen Dunkl  
Canister filled by

  
Signature

10 December 2018  
Date

Ionicon Stamp:

**IONICON ANALYTIK**  
Gesellschaft mbH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
6020 Innsbruck, Austria  
Tel.: +43 (0) 512 214 800  
Fax: +43 (0) 512 214 800-099  
office@ionicon.com  
www.ionicon.com

Doc v.4.3; 01.03.2018

Page 1 of 1

Figure B.6: Certificate of the canister R2845 used for PTR-ToF-MS calibrations.

## B. Annexes relatives au Chapitre III

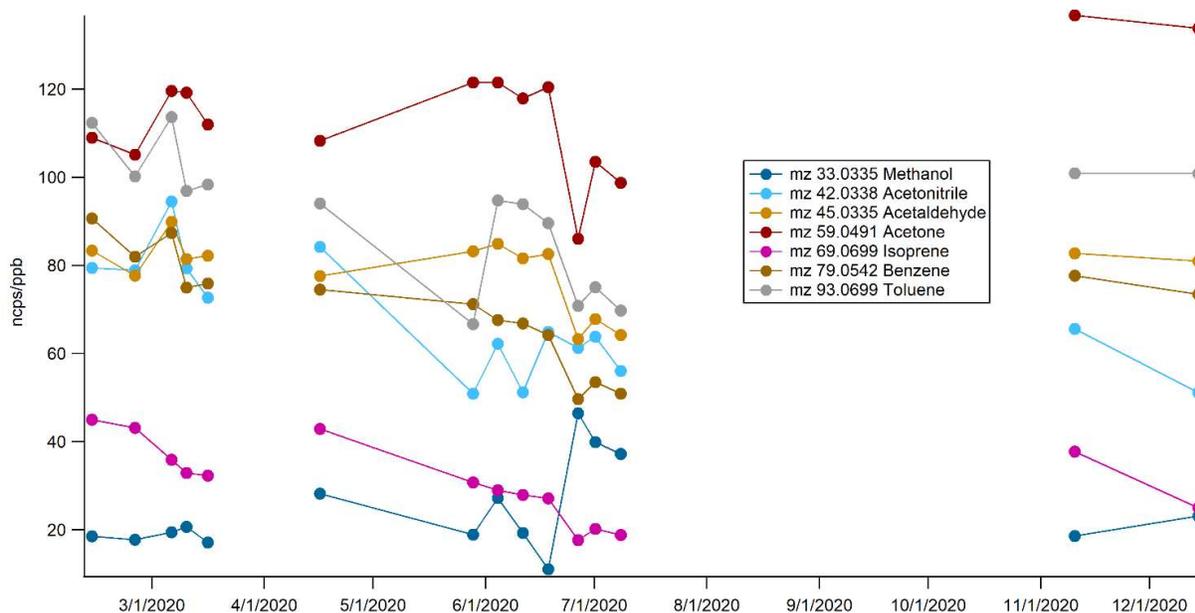


Figure B.7: Temporal evolution of measured sensitivities for the PTR-ToF-MS, the different campaigns are separated by the discontinuity of the line.

Figure B.7 presents the temporal evolution of the measured sensitivities for the PTR-ToF-MS. The long period with no sensitivity measured between April 16<sup>th</sup> and May 28<sup>th</sup> corresponds to the lockdown period. An additional calibration was performed on May 13<sup>th</sup>, but the sensitivities measured were very low due to little gas left in the canister, so this calibration was not considered.

B. Annexes relatives au Chapitre III

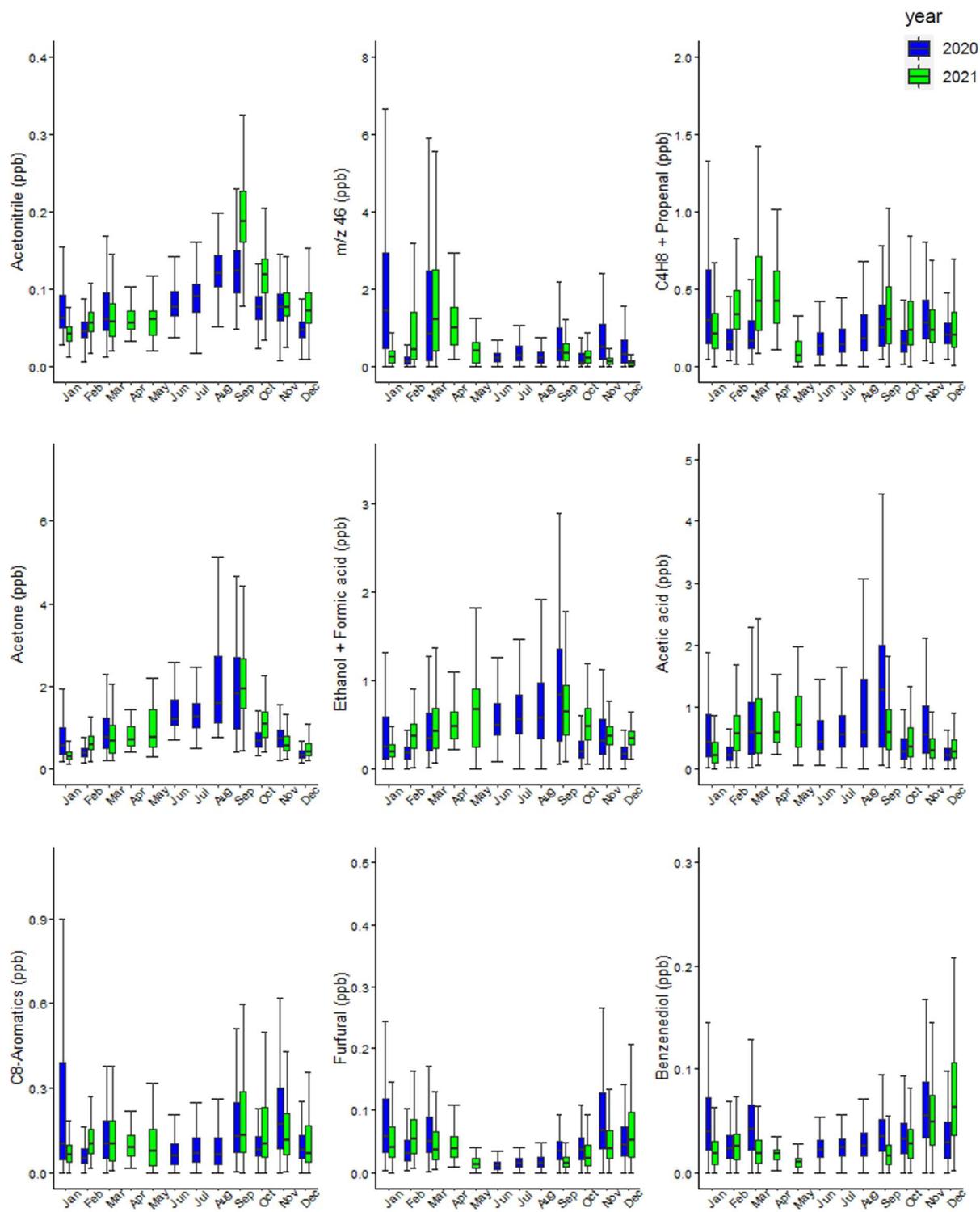


Figure B.8: Monthly distribution of acetonitrile, m/z 46, C4H8 + propenal, acetone, ethanol + formic acid, acetic acid, C8-aromatics, furfural, and benzene for 2020 (blue) and 2021 (green). Boxes represent 25th and 75th percentiles, the line is the median. Whiskers represent 5th and 95th percentiles.

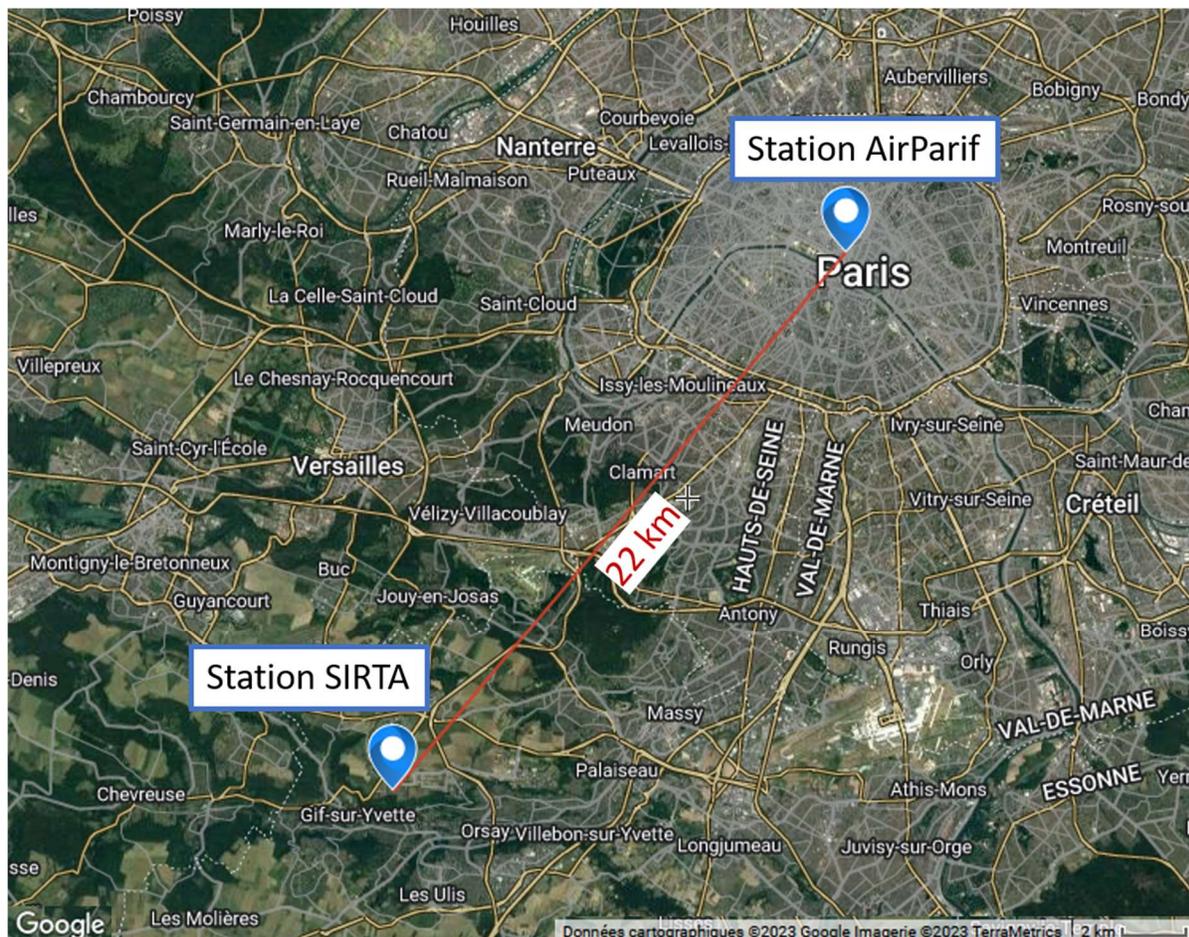


Figure B.9: Map for the location of the Airparif station with respect to Sirta

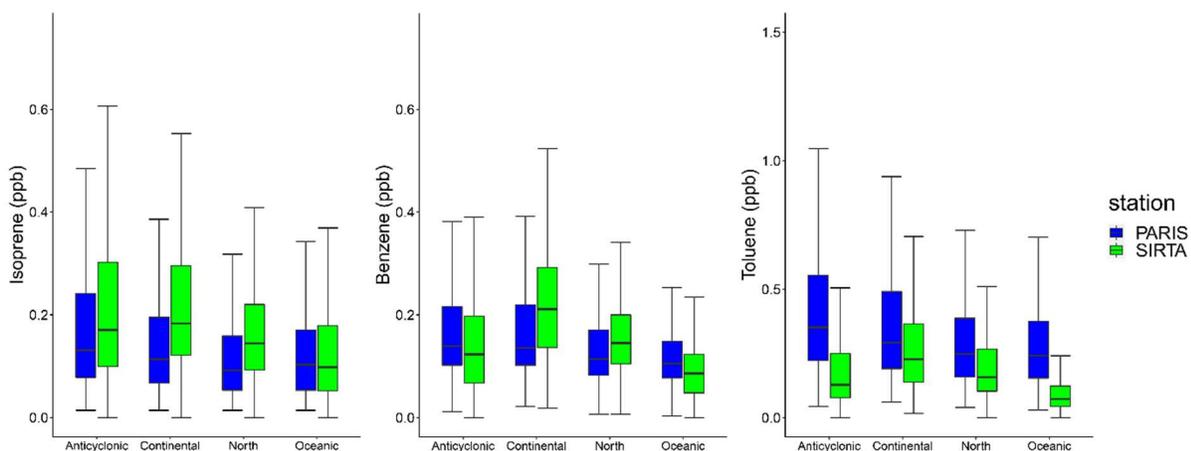


Figure B.10: Statistic distribution of measurements at Sirta and Paris centre of isoprene, benzene, and toluene for the different air mass clusters. The line in the middle of the box is the median, lower and upper hinges are 25th and 75th percentiles, respectively.

B. Annexes relatives au Chapitre III

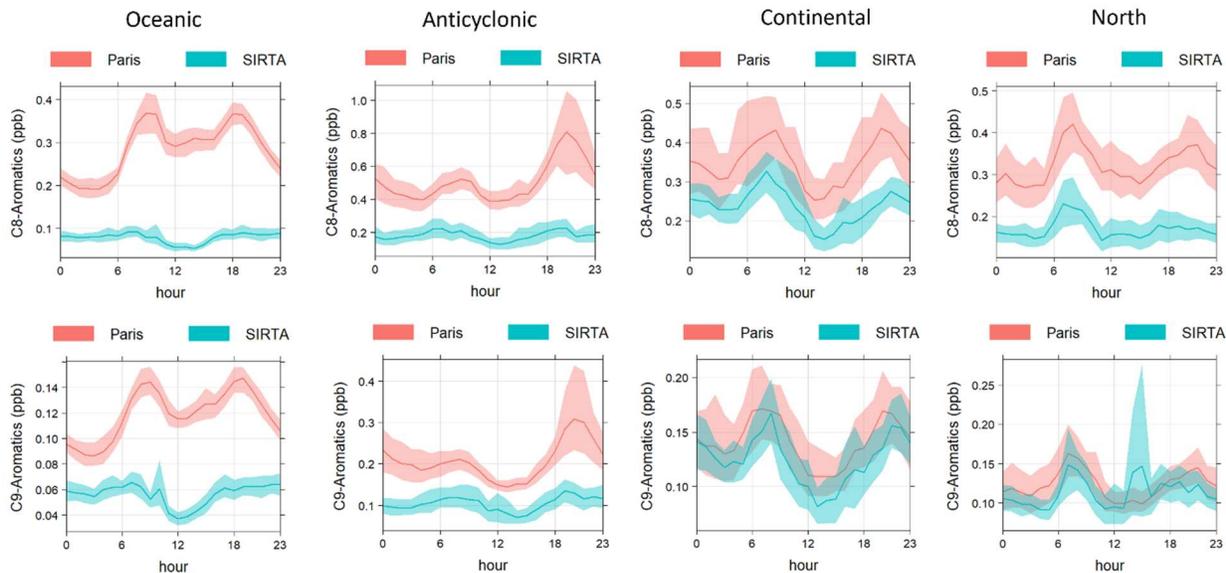


Figure B.11: Diel cycles of benzene, C8- and C9-aromatics at SIRT and at Paris centre for oceanic, North, anticyclonic and continental air masses.

Section B.2: Annexes relatives au Chapitre III

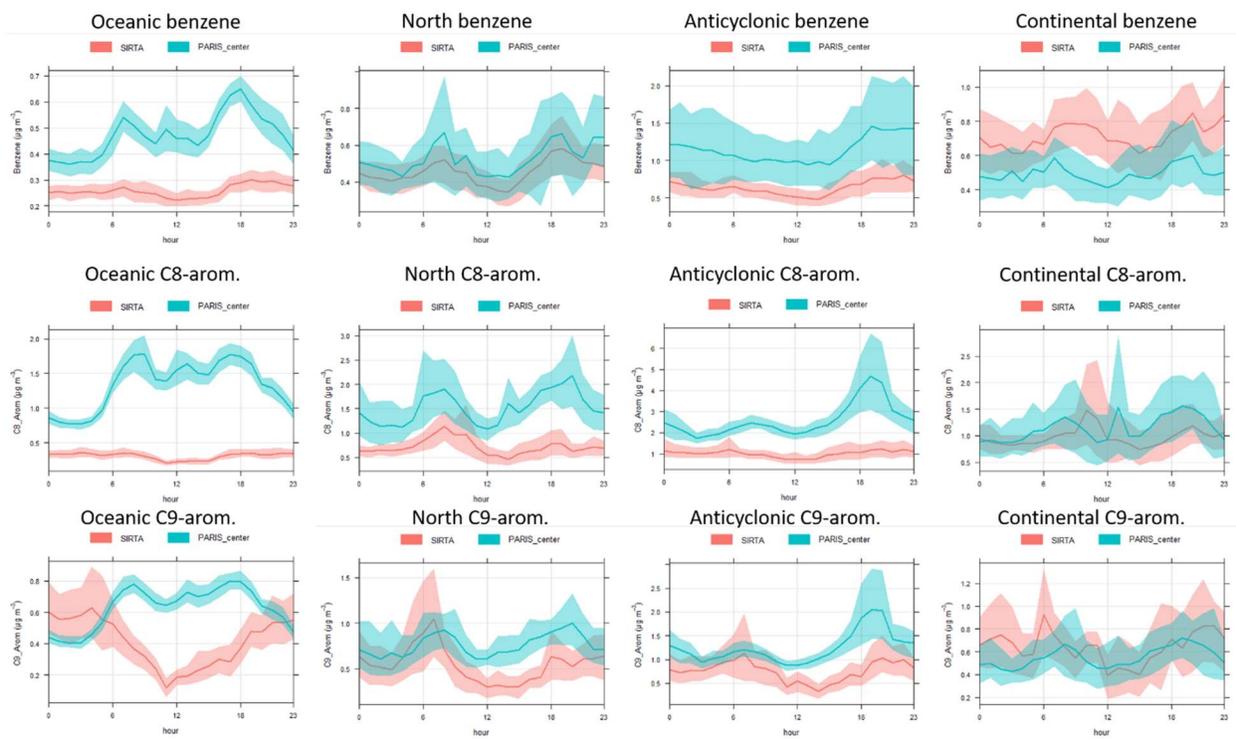


Figure B.12: Cycles journaliers du benzène et des aromatiques en C8 et C9 au Sirta et à Paris centre selon les masses d'air océanique, du Nord, anticyclonique et continentales

### C. Annexes relatives au Chapitre V

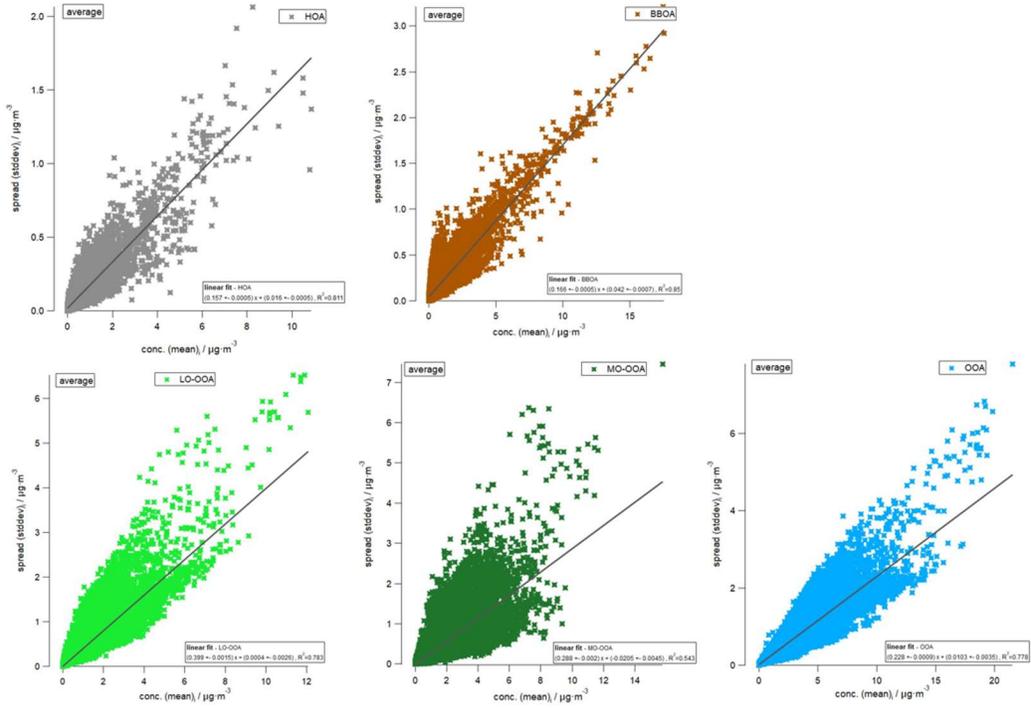


Figure C.1: Estimation de l'erreur de la PMF glissante pour chaque facteur, ainsi que la somme des deux facteurs secondaires (OOA)

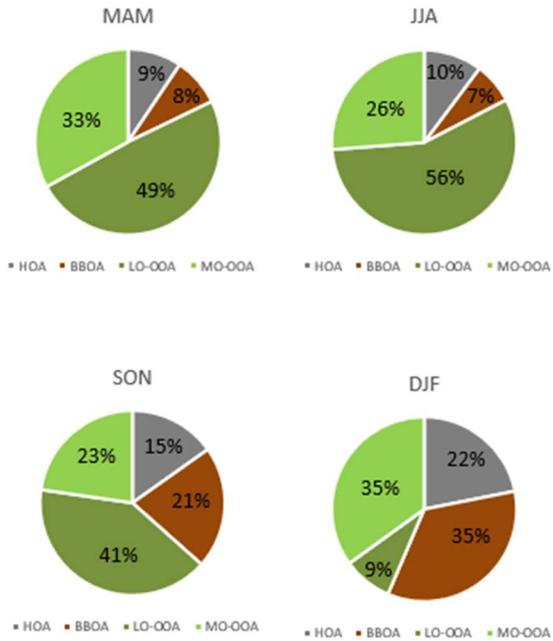


Figure C.2: Contributions des facteurs par saison pour la PMF classique

C. Annexes relatives au Chapitre V

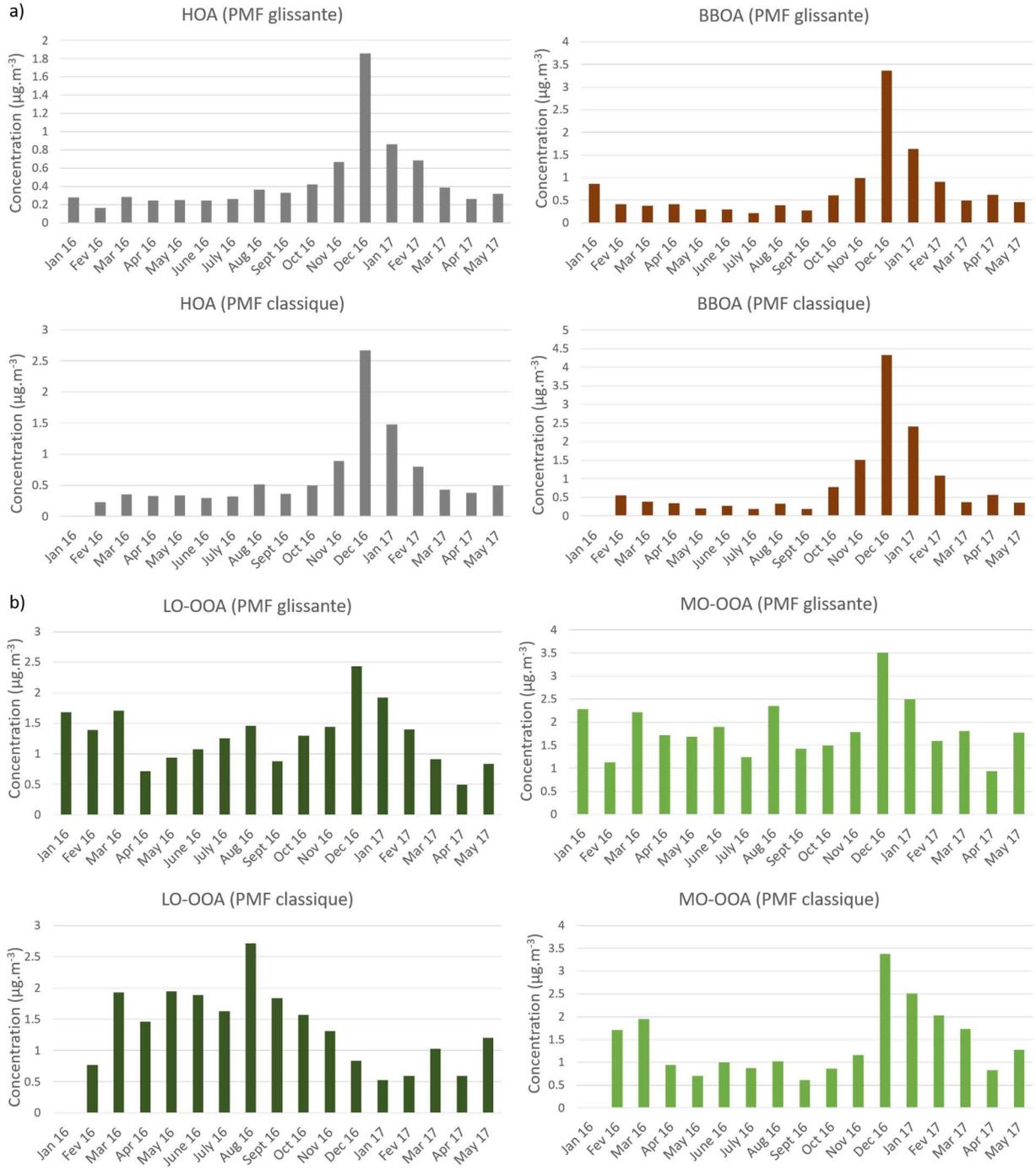


Figure C.3: Diagrammes des moyennes mensuelles a) des facteurs primaires et b) des facteurs secondaires, pour les deux méthodes PMF (glissante et classique)

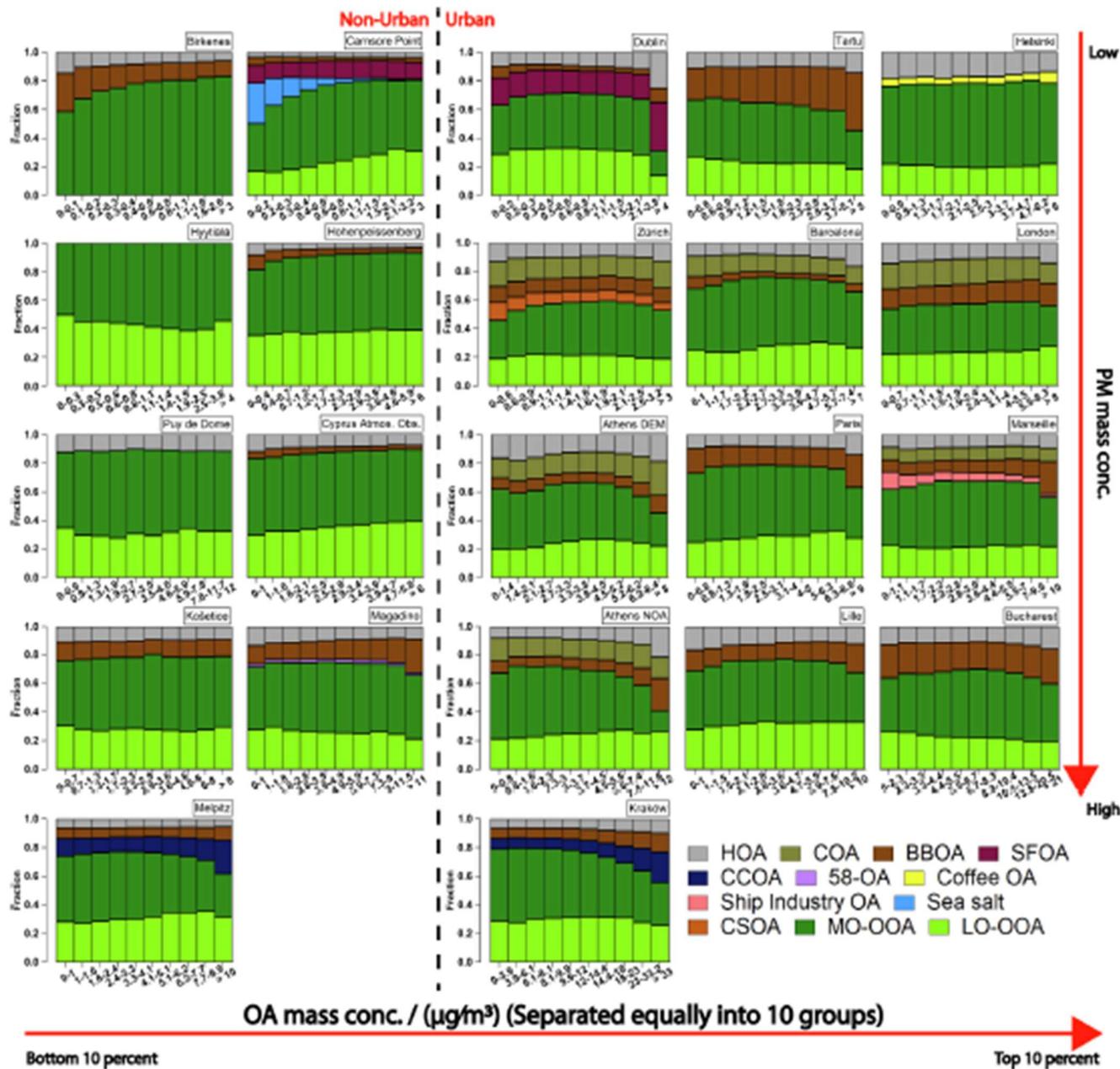


Figure C.4: Contribution des différents facteurs résolu par gamme de concentration totale de l'aérosol organique (Chen et al, 2022)

C. Annexes relatives au Chapitre V

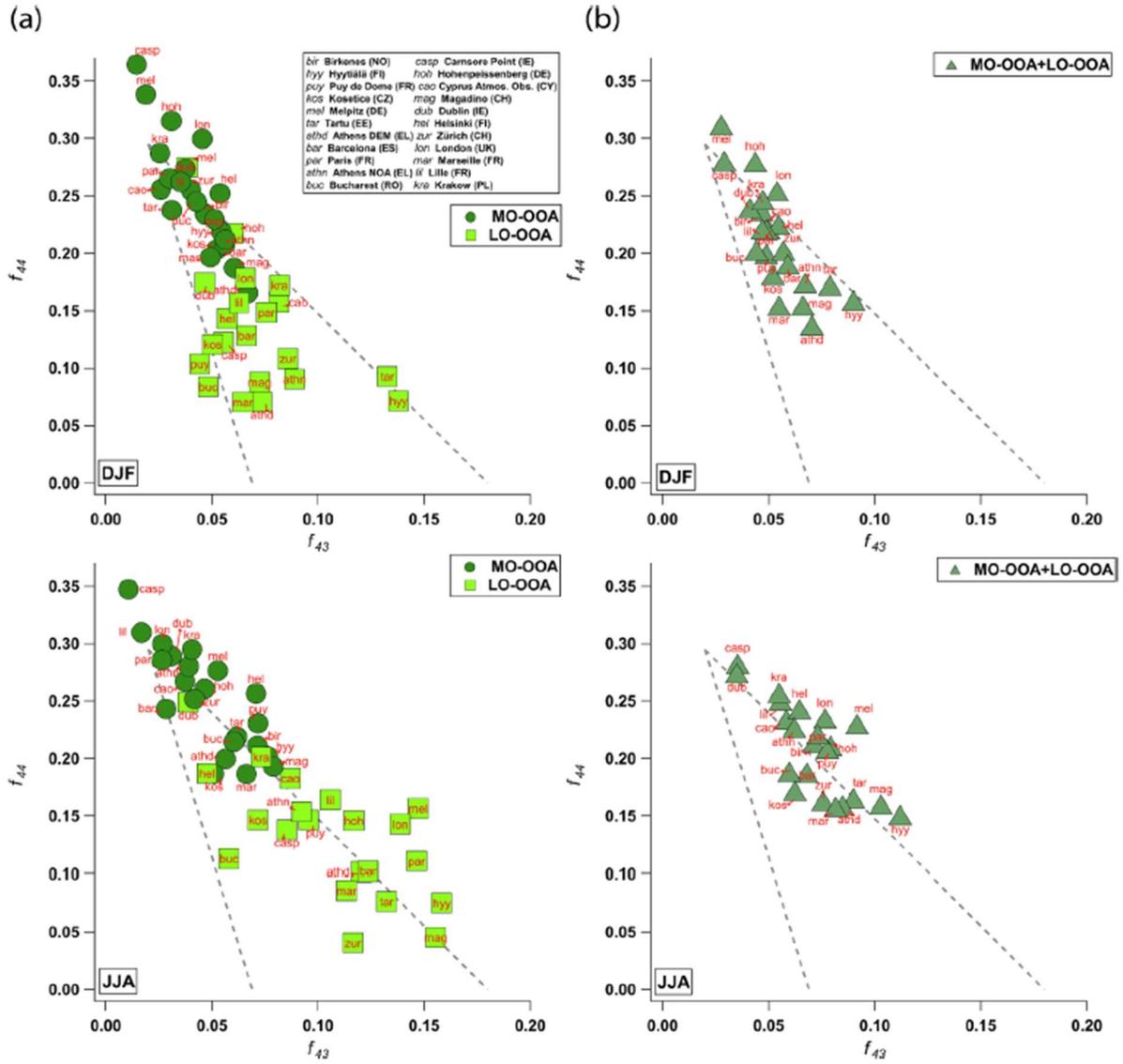


Figure C.5: Diagrammes de dispersion de  $f_{44}/f_{43}$  pour tous les sites a) en hiver et b) en été (Chen et al, 2022)



**D. Annexes relatives au Chapitre VI**Tableau D.1: PTR-Quad-MS *m/z*, main corresponding compound(s), mean detection limit (LOD), and mean error

<i>m/z</i>	compound(s)	mean (ppt)	LOD mean LOD ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	mean error (%)
mz_31	Formaldehyde proxy	58	0.074	37
mz_33	Methanol	221	0.300	16
mz_42	Acetonitrile	9	0.016	16
mz_45	Acetaldehyde	47	0.088	18
mz_46	m46	54	0.104	33
mz_47	Formic acid	67	0.131	33
mz_57	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> + Propenal	23	0.055	20
mz_58	Allylamine	6	0.014	69
mz_59	Acetone	17	0.042	14
mz_60	Trimethylamine	11	0.028	34
mz_61	Acetic acid	34	0.087	31
mz_63	DMS	20	0.054	41
mz_69	Isoprene	37	0.107	21
mz_71	MVK + MACR	10	0.029	25
mz_73	MEK	14	0.044	19
mz_75	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	16	0.049	33
mz_79	Benzene	21	0.068	19
mz_81	MT's fragments	8	0.026	33
mz_83	Methylfuran + C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	10	0.036	67
mz_85	Methylbutenone	9	0.033	36
mz_87	Methacrylic acid	40	0.148	36
mz_93	Toluene	24	0.095	20
mz_97	Furfural	11	0.047	35
mz_99	Furandione + Furfuryl alcohol	14	0.057	36
mz_107	C <sub>8</sub> -aromatics	36	0.161	23
mz_111	Benzenediol	30	0.138	42
mz_121	C <sub>9</sub> -aromatics	31	0.156	31
mz_137	Monoterpenes	37	0.216	34
mz_139	Nopinone	24	0.142	73
mz_147	Dichlorobenzene	26	0.160	43
mz_151	Pinonaldehyde	46	0.292	48

D. Annexes relatives au Chapitre VI



Research & Development  
office@ionicon.com

IONICON ANALYTIC GmbH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
A-6020 Innsbruck  
AUSTRIA

Tel: +43 512 214 800  
Fax: +43 512 214 800 099  
www.ionicon.com

**Gas Canister VOC Standard Quality Assurance Certificate**

Gas canister serial number: **R0904**

Ionicon guarantees the listed concentrations for a period of 6 months.  
Uncertainty is an estimate of a combination of the uncertainties of the original gravimetric preparation and subsequent analysis.

Compound	Volume mixing ratio / ppmV	Uncertainty / %
Methanol	0.99	±5
Acetonitril	0.99	±5
Acetaldehyde	0.95	±5
Ethanol	1.00	±5
Acrolein	1.01	±5
Acetone	0.98	±5
Isoprene	0.95	±5
Crotonaldehyde	1.01	±5
2-Butanone	0.99	±5
Benzene	0.99	±5
Toluene	0.99	±5
o-Xylene	1.02	±6
Chlorobenzene	1.01	±5
a-Pinene	1.01	±5
1,2-Dichlorobenzene	1.02	±6

Gas canisters are filled at a gauge pressure of 2.8 - 3.8 bar and are leak tested for tightness prior to shipping. Should the canister arrive at a pressure lower than the above range, please contact Ionicon immediately; the canister may have developed a leak during transportation and should be returned to Ionicon for refilling.

Jürgen Dunkl  
Canister filled by

Signature

12 December 2017  
Date

Ionicon Stamp:

**IONICON ANALYTIC**  
Gesellschaft mbH  
Eduard-Bodem-Gasse 3  
6020 Innsbruck, Austria  
Tel.: +43 (0) 512 214 800  
Fax: +43 (0) 512 214 800-099  
office@ionicon.com  
**www.IONICON.com**

Figure D.1: Standard bottle certificate for PTR-Quad-MS calibration

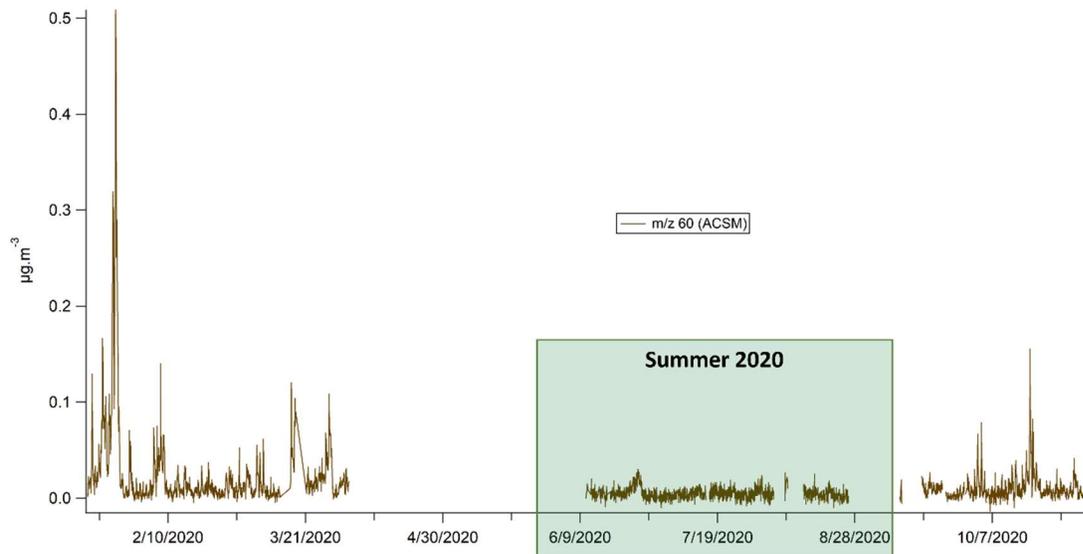


Figure D.2: Time series of  $m/z$  60 measured by ACSM throughout 2020

Tableau D.2:  $f_{43}$  and  $f_{44}$  values for LO-OOA and MO-OOA resolved for 2012-2018 (averaged over all summers; Zhang et al, 2019) and for the  $PMF_{ACSM}$  in this study

	LO-OOA	MO-OOA
Zhang et al (2019)		
$f_{43}$	0.089	0.012
$f_{44}$	0.202	0.308
This study		
$f_{43}$	0.121	0.022
$f_{44}$	0.092	0.308

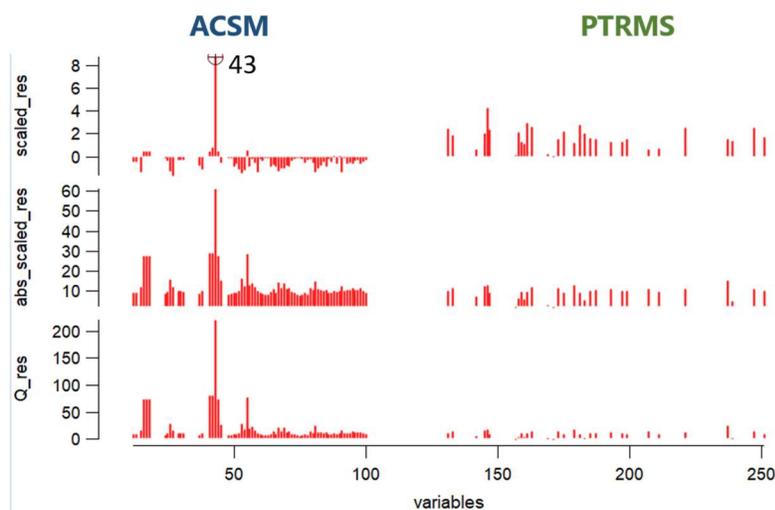


Figure D.3: Scaled residuals, absolute scaled residuals and Q residuals for an unbalanced  $PMF_{combined}$  solution

## D. Annexes relatives au Chapitre VI

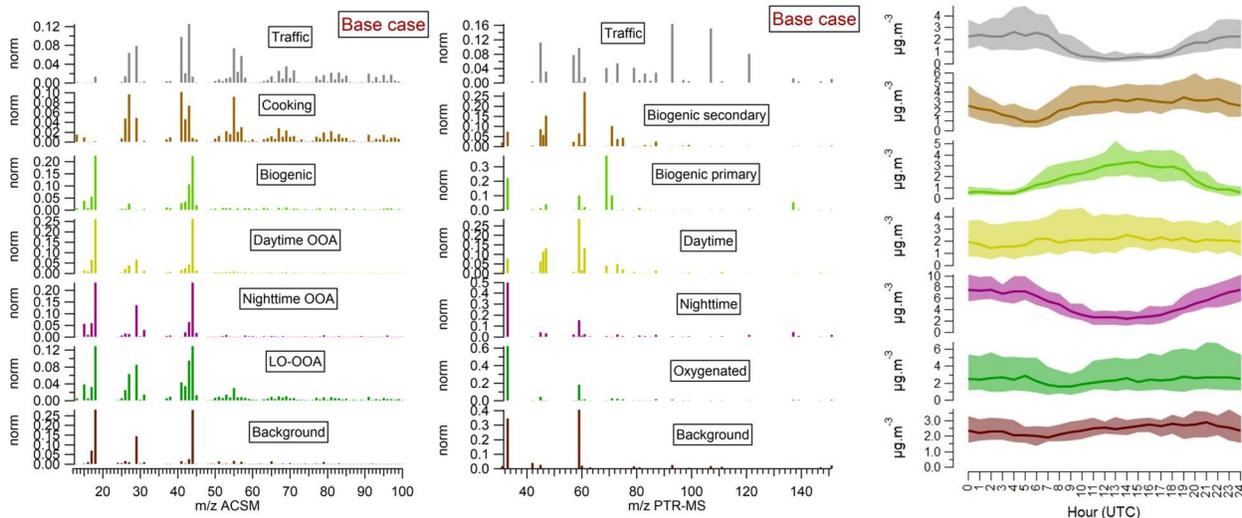


Figure D.4: Factor profiles and diel cycle for the  $PMF_{combined}$  base case

Texte D.1: Presentation and discussion on 6-factor and 8-factor  $PMF_{combined}$  solutions

Figure D.5 presents the profiles and diel cycle for the 6-factor solution. The factors can be identified as those from the 7-factor solution: primary traffic, “cooking-like”, primary biogenic, LO-OOA, nighttime, and MO-OOA/background. The 7-factor solution therefore separates MO-OOA and background, which seems reasonable.

Figure D.6 presents the profiles and diel cycle for an 8-factor solution. While the factors from the 7-factor solution are obtained here, LO-OOA seems to be split into Factors 6 and 7 without giving more information, since the ACSM and PTR-MS mass spectra, as well as the diel variability, look the same.

D. Annexes relatives au Chapitre VI

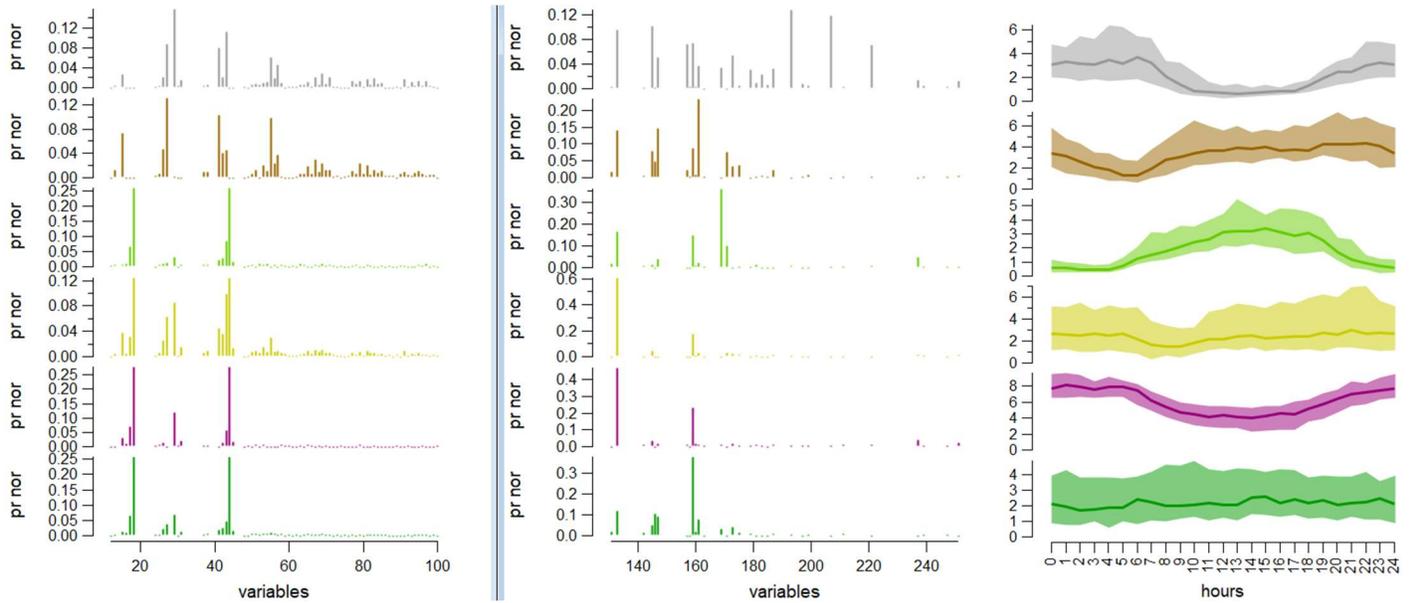


Figure D.5: Factor profiles and diel cycle for a  $PMF_{combined}$  6-factor solution with  $C_{PTR} = 0.9$

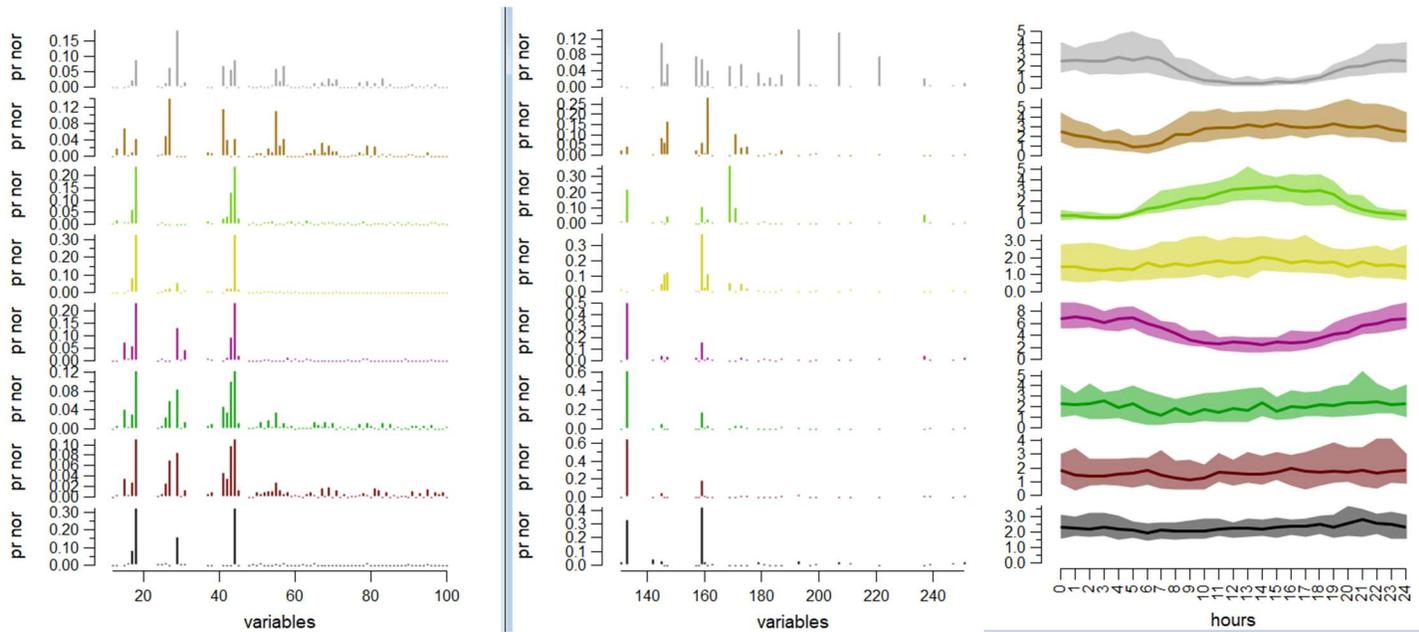


Figure D.6: Factor profiles and diel cycle for a  $PMF_{combined}$  8-factor solution with  $C_{PTR} = 0.9$

D. Annexes relatives au Chapitre VI

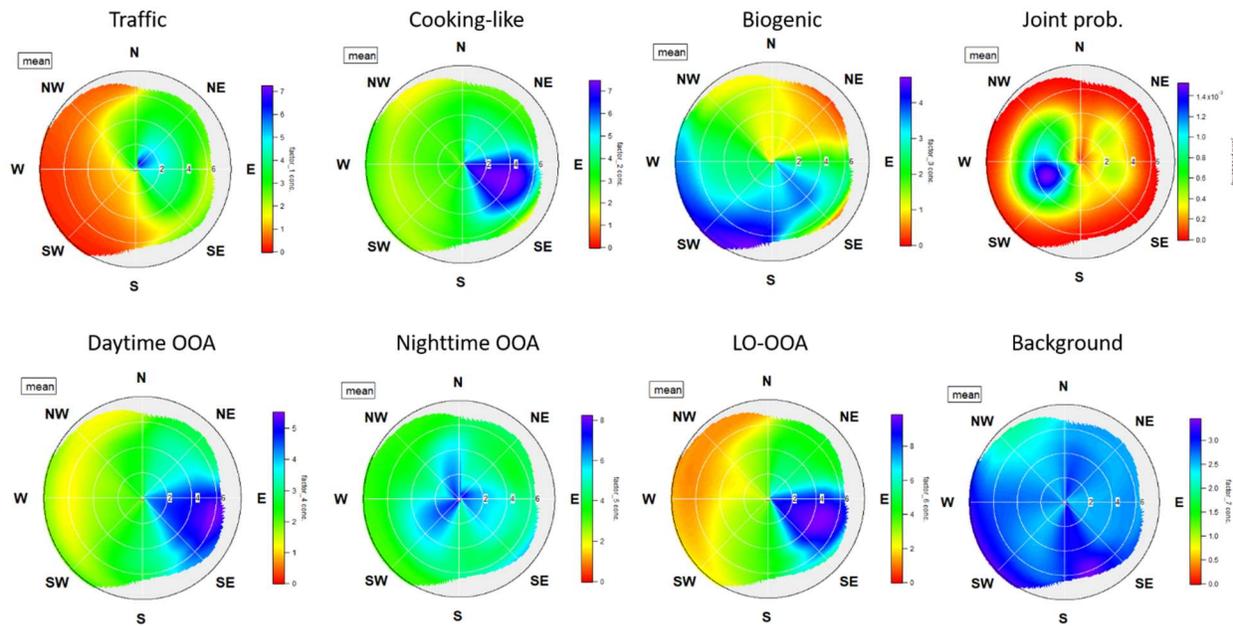


Figure D.7: Non-parametric wind regression (NWR) for the 7  $PMF_{combined}$  factors, and the joint probability (SoFi Pro). The color scale is reversed rainbow.

## E. Liste des publications, présentations et posters

### Annexe E1 : Publications

**Simon, L.**, Gros V., Petit J.-E., Truong F., Sarda-Estève R., Kalalian C., Marchand C., Favez O.: Two years of Volatile Organic Compounds online in-situ measurements at SIRTa (Paris region, France) using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry, *ESSD*, sous presse

**Simon, L.**, Favez O., Petit J.-E., Canonaco F., Slowik J. G., Gros V.: Source apportionment of organic gases and particles using a combined approach in Summer 2020 in the Paris region (France), en préparation

Chen G., Canonaco F., Tobler A., Aas W., Alastuey A., Allan J., Atabakhsh S., Aurela M., Baltensperger U., Bougiatioti A., De Brito J. F., Ceburnis D., Chazeau B., Chebaicheb H., Daellenbach K. R., Ehn M., El Haddad I., Iefthymiadis K. E., Favez O., Flentje H., Font A., Fossum K., Freney E., Gini M., Green D. C., Heikkinen L., Herrmann H., Kalogridis A.-C., Keernik H., Lhotka R., Lin C., Lunder C., Maasikmets M., Manousakas M. I., Marchand N., Marin C., Marmureanu L., Mihalopoulos N., O'Dowd C., Močnik G., Nečeki J., Ovadnevaite J., Peter T., Petit J.-E., Pikridas M., Platt S. M., Pokorná P., Poulain L., Priestman M., Riffault V., Rinaldi M., Rózański K., Schwarz J., Sciare J., **Simon L.**, Skiba A., Slowik J. G., Sosedova Y., Stavroulas I., Styszko K., Teinmaa E., Timonen H., Tremper A., Vasilescu J., Via M., Vodička P., Wiedensohler A., Zografou O., Minguillón M. C., Prévôt A. S. H.: European aerosol phenomenology – 8: Harmonised source apportionment of organic aerosol using 22 Year-long ACSM/AMS datasets, *Env. Int.*, 166, 107325, <https://doi.org/10.1016/j.envint.2022.107325>, 2022

Via M., Chen G., Canonaco F., Daellenbach K. R., Chazeau B., Chebaicheb H., Jiang, J., Keernik H., Lin C., Marchand N., Marin C., O'Dowd C., Ovadnevaite J., Petit J.-E., Pikridas M., Riffault V., Sciare J., Slowik J. G., **Simon L.**, Vasilescu J., Zhang Y., Favez O., Prévôt A. S. H., Alastuey A., and Minguillón M. C.: Rolling vs Seasonal PMF: Real-world multi-site and synthetic dataset comparison, *AMT*, 15, 5479–5495, <https://doi.org/10.5194/amt-15-5479-2022>, 2022

Petit, J.-E., Dupont, J.-C., Favez, O., Gros, V., Zhang, Y., Sciare, J., **Simon, L.**, Truong, F., Bonnaire, N., Amodeo, T., Vautard, R., and Haeffelin, M.: Response of atmospheric composition to COVID-19 lockdown measures during spring in the Paris region (France), *Atmos. Chem. Phys.*, 21, 17167–17183, <https://doi.org/10.5194/acp-21-17167-2021>, 2021

Foret G., Michoud V., Kotthaus S., Petit J.-E., Baudic A., Siour G., Kim Y., Doussin J.-F., Dupont J.-C., Formenti P., Gaimoz C., Ghersi V., Gratien A., Gros V., Jaffrezo J.-L., Haeffelin M., Kreitz M., Ravetta F., Sartelet K., **Simon L.**, T'e Y., Uzu G., Zhang S., Favez O. and Beekmann M.: The December 2016 extreme weather and particulate matter pollution episode in the Paris region (France), *Atm. Env.*, 291, 119386, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2022.119386>, 2022

## E. Liste des publications, présentations et posters

Kammer J., Truong F., Boissard C., Soulié A.-L., Dupont A.-L., **Simon L.**, Gros V., Lavédrine B.: Quantitative and qualitative assessment of VOCs emitted from cellulose acetate movie films by PTR-ToF-MS, *Journal of cultural heritage*, 47, 50-58, <https://doi.org/10.1016/j.culher.2020.09.004>, 2021

Kammer J., **Simon L.**, Ciuraru R., Petit J.-E., Lafouge F., Buysse P., Bsaibes S., Henderson B., Cristescu S. M., Durand B., Fanussi O., Truong F., Gros V., Loubet B.: New particle formation at a peri-urban agricultural site, *Stoten*, 857, 159370, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159370>, 2023

Belviso S., Pison I., Petit J.-E., Berchet A., Remaud M., **Simon L.**, Ramonet M., Delmotte M., Kazan V., Yver-Kwok C., Lopez M.: The Z-2018 emissions inventory of COS in Europe: A semiquantitative multi-data-streams evaluation, *Atm. Env.*, 300, 119689, 2023

## Annexe E2 : Présentations orales

**Simon L.**, Petit J.-E., Bonnaire N., Truong F., Baisnée D., Sarda-Estève R., Aujay-Plouzeau R., Favez O., Gros V.: In-situ VOC and NO<sub>x</sub> measurements at SIRTA station near Paris before and during lockdown. ACTRIS NO<sub>x</sub> VOC workshop 2020.

**Simon L.**, Gros V., Petit J.-E., Bonnaire N., Truong F., Baisnée D., Sarda-Estève R., Aujay-Plouzeau R., Favez O.: First long-term VOC measurements at SIRTA station and impact of the lockdown. ACTRIS France workshop 2020.

**Simon L.**, Gros V., Petit J.-E., Bonnaire N., Truong F., Aujay-Plouzeau R., Baisnée D., Sarda-Estève R., Marchand C., Favez O.: VOC levels and variability in the first semester of 2020 in the Paris region: Impact of national lockdown. AGU 2020.

**Simon L.**, Gros V., Petit J.-E., Bonnaire N., Truong F., Baisnée D., Sarda-Estève R., Aujay-Plouzeau R., Marchand C., Favez O.: VOC levels and variability in 2020 near Paris: Impact of Spring lockdown. ACTRIS NO<sub>x</sub> VOC workshop 2021.

**Simon L.**, Gros V., Petit J.-E., Truong F., Sarda-Estève R., Baisnée D., Bonnaire N., Aujay-Plouzeau R., Marchand C., Favez O.: First year of real-time VOC measurements at the SIRTA facility (Paris region, France): impact of national lockdown. EGU 2021.

**Simon L.**, Gros V., Petit J.-E., Truong F., Sarda-Estève R., Baisnée D., Bonnaire N., Dupont J.-C., Haeffelin, M., Marchand C., Favez O.: Première année de mesures long-terme de COVs à la station SIRTA-ACTRIS: variabilité saisonnière et diurne. Colloque de restitution des actions du DIM Qi<sup>2</sup> 2021.

**Simon L.**, Favez O., Petit J.-E., Canonaco F., Slowik, Tobler A., Prévôt A., Marchand C., Gros V.: Summertime (2020) Source Apportionment of Organic Aerosols in relation with their gaseous precursors, Volatile Organic Compounds, in the Paris region, France. IAC 2022.

## Annexe E2: Posters

**Simon L.**, Gros V., Petit J.-E., Truong F., Sarda-Estève R., Baisnée D., Bonnaire N., Dupont J.-C., Haeffelin, M., Marchand C., Favez O.: First year of real-time VOC measurements at SIRTA facility (Paris region, France): diurnal & seasonal variabilities, impact of COVID-19 lockdown on air quality. IGAC 2021.

## **F. Publications scientifiques**

**G. Présentation de soutenance de thèse effectuée le  
31/03/2023**