



HAL
open science

Les Composés Organiques Gazeux en périphérie de deux Mégapoles, Paris et Los Angeles : Sources, Variabilité et Impact sur l'Aérosol Organique Secondaire

Warda Ait-Helal

► To cite this version:

Warda Ait-Helal. Les Composés Organiques Gazeux en périphérie de deux Mégapoles, Paris et Los Angeles : Sources, Variabilité et Impact sur l'Aérosol Organique Secondaire. Milieux et Changements globaux. Mines Douai - Université de Lille, 2013. Français. NNT : . tel-03504120

HAL Id: tel-03504120

<https://hal.science/tel-03504120>

Submitted on 28 Dec 2021

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

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

N° d'ordre : 41124

MINES DOUAI



LISA



ADEME



UNIVERSITE LILLE 1



THESE

présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

par

Warda AIT-HELAL

**DOCTORAT DELIVRE CONJOINTEMENT
PAR MINES DOUAI ET L'UNIVERSITE LILLE 1**

Les Composés Organiques Gazeux en périphérie de deux Mégapoles, Paris
et Los Angeles : Sources, Variabilité et Impact sur l'Aérosol Organique Secondaire

Soutenue le 17 juin 2013 devant le jury d'examen :

Président	M. Denis Petitprez, Professeur, PC2A
Rapporteur	M. Bernard Bonsang, Directeur de recherche CNRS, CEA
Rapporteur	M. Christian Seigneur, Professeur, CEREAS
Membre	M. Jean Sciare, Chargé de recherche CNRS, LSCE
Membre	Mme Souad Bouallala, Ingénieur d'études, ADEME
Membre	Mme Agnès Borbon, Chargé de recherche CNRS, LISA
Membre	M. Stéphane Sauvage, Maître Assistant, Mines Douai
Directeur de thèse	Mme Nadine Locoge, Professeur, Mines Douai

Département « Chimie et environnement » de Mines Douai
Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques - LISA

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)

R Remerciements

Entre Douai et Créteil, en passant par Boulder, j'ai eu l'occasion au cours de cette thèse de travailler, discuter, ou encore décompresser avec des personnes formidables que je tiens ici à remercier.

Mes premiers remerciements vont à Messieurs Jean-Claude Galloo et Patrice Coddeville, directeurs successifs du département Chimie et Environnement de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai. Merci également à Messieurs Jean-Marie Flaud et Gilles Bergametti, directeurs du LISA. Merci à tous de m'avoir permise de mener à bien mes travaux de thèse au sein de ces deux institutions. Je tiens aussi à remercier l'ADEME et les Mines de Douai pour le financement sans lequel ce travail n'aurait jamais pu voir le jour. Merci enfin à la Commission Franco-Américaine Fulbright pour le financement de mon séjour de recherche à Boulder ; merci à l'ADEME et aux Mines de Douai pour leur consentement à ce séjour.

Sous la houlette de Monsieur Denis Petitprez, que je remercie pour la présidence de mon jury de thèse, Messieurs Bernard Bonsang et Christian Seignuer ont accepté de rapporter mon travail de thèse et je leur en remercie. Monsieur Jean-Sciare et Madame Souad Bouallala, merci d'avoir examiné ce travail, non seulement en vue de la soutenance, mais aussi tout le long des ces années de thèse au travers du comité de pilotage ADEME.

Mes remerciements les plus chaleureux vont à mes encadrants de thèse : Agnès Borbon, Nadine Locoge et Stéphane Sauvage. Merci pour l'encadrement, le soutien et l'écoute dont j'ai pu bénéficier au cours de cette thèse. Ils m'ont initiée à la chimie atmosphérique côté terrain et surtout appris à conjuguer avec ses aléas. L'apprentissage a donc parfois été douloureux ("*Mais pourquoi faut-il que le CO soit si bas à Paris ?? Que vont devenir mes normalisations ??? Snif, snif...*"), mais il en valait largement la peine, j'ai énormément appris à vos côtés. Merci également pour l'opportunité unique que représente un séjour de recherche de 6 mois aux Etats-Unis pour tout étudiant en thèse comme moi. Merci pour l'offre mais aussi pour le soutien et l'aide pour l'obtention de cette fabuleuse bourse Fulbright.

Merci à Joost de Gouw et à David Parrish pour les 6 mois passés dans leur groupe de recherche à la NOAA. Ce furent 6 mois intenses, mais 6 mois inoubliables durant lesquels j'ai également pu travailler plus étroitement avec Agnès (quoi de mieux que les Rocheuses comme cadre pour cela ?).

Un merci particulier à l'équipe technique : Thierry, Isabelle et Laurence. Votre soutien a été si précieux ! Isabelle, je ne le répéterai jamais assez, mais sans toi je serais encore en train d'analyser des cartouches en ce moment ! Merci mille fois à vous.

Je n'ai pas passé beaucoup de temps au LISA durant ma thèse, mais il m'est impossible de ne pas remercier l'ensemble de l'équipe MEREIA - c'est initialement grâce à vous que j'en suis ici

aujourd'hui. Merci donc à Jean-François Doussin, Bénédicte Piquet-Varrault, Aline Gratien et Manuela Cirtog, pour ce qui est des "grands". Merci également à mes collègues de thèse, Vincent M., Cyrielle, Jamila, Nicolas et Lola, mais aussi Killian. Malgré la distance, vous avez toujours répondu présents quand j'en avais besoin.

Vient à présent le temps de remercier mes chers collègues douaisiens. J'ai passé beaucoup de temps avec vous, et quels moments ! Nathalie, Alodie, Anais, Vincent C., Marie & Marius, Florent, Frederic T., mon cher Paul et Zaher : je garde de nos pauses cafés, de nos pauses déjeuners ou de nos soirées bbq des souvenirs emplis de joie et de rires. Bah voilà, vous me faites pleurer rien que d'y penser (nostalgie quand tu nous tiens) ! Mes chers comparses, Aude et Kevin : *you made my thesis* ! Trois ans à partager le même bureau, ce fut un bonheur ! Que de rires !!! Vous me manquez déjà...

J'ai une tendre pensée pour tous mes amis turcs rencontrés à Boulder grâce à Fatma Oztürk. Mon séjour américain aurait eu une saveur différente si vous n'aviez pas été là. Fatma, merci encore pour ton soutien durant ces quelques mois de colocation. Tu m'as été d'une grande aide. Merci surtout pour tous ces plats turcs et surtout ta recette unique du taboulé !

Merci à mes amis que j'ai plus ou moins vus durant ces années de dur labeur. À mes trois "So" : Sonia K., Sonia D. et le dernier arrivé, Sofiane. J'ai toujours pu compter sur vous, dans les moments importants de cette thèse, les bons comme les difficiles. Merci pour cela ! Merci également pour vos différentes visites, ici ou ailleurs, autour d'une quiche au maroille ou d'un pain au jalapeños... En espérant que le futur nous permette de découvrir d'autres mets locaux ! Une pensée également à DOS, première personne en ligne pour l'écoute de mes plaintes. Merci pour cette oreille attentive, au-delà des mers et des océans. To be continued...

Je termine cette longue liste de remerciements par ceux dédiés à ma famille. À mon frère et ma belle-sœur (^ ^) : merci pour vos différents coups de pouce (tip top l'envoi de la combinaison de ski vers les US !), ou encore pour les repas de famille que vous égayez et qui me permettaient de bien décompresser lors de mes retours à Paris. À mes chers parents : jamais je n'aurais eu à écrire des remerciements de thèse si vous ne m'aviez pas poussée dès mon plus jeune âge dans les études. Vous nous avez toujours encouragés à poursuivre des études supérieures car vous croyiez en nous. Pour tout cela, je vous en serai toujours reconnaissante. La pudeur kabyle nous le fait dire que trop peu, mais sachez que je vous aime.

À mes parents.

Pour le chemin qu'ils ont parcouru,

Pour celui qu'ils nous ont fait prendre.

Yas d-itij yeryan
Ney d-adjel yessan
Yas d-azru yehfan
Hemlay-k ay adrar inu

Idir, Adrar inu

Même si le soleil est brûlant
Même si la neige blanchit tes sommets
Même si ta roche est aiguisée
Je t'aime ma Montagne

Idir, ma Montagne

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	15
CHAPITRE I : LES COMPOSÉS ORGANIQUES GAZEUX EN ATMOSPHERE URBAINE : COMPOSITION, ORIGINE et IMPACTS	21
1. Définition d'un composé organique gazeux	23
1.1. Composé organique	23
1.2. Composé gazeux	24
2. Les sources des composés organiques gazeux à l'échelle urbaine.....	25
2.1. Méthodologie d'inventaires d'émissions.....	25
2.1.1. <i>Définition.....</i>	25
2.1.2. <i>Les méthodes d'établissement d'un inventaire.....</i>	26
2.2. Méthodologie sources-récepteur	27
2.2.1. <i>Définition.....</i>	27
2.2.2. <i>Principe général du PMF.....</i>	28
2.2.3. <i>Évaluation des méthodologies de caractérisation des sources</i>	29
2.3. Les sources principales du carbone organique gazeux en zone urbaine	31
2.3.1. <i>Le trafic automobile</i>	32
2.3.2. <i>Le secteur résidentiel.....</i>	36
2.3.3. <i>Le secteur industriel</i>	39
2.3.4. <i>Les émissions naturelles</i>	41
2.3.5. <i>Bilan des sources des COG</i>	44
3. Le devenir des composés organiques gazeux	44
3.1. Les processus dynamiques	44
3.1.1. <i>La diffusion verticale.....</i>	44
3.1.2. <i>Le transport horizontal : de l'échelle locale à l'échelle synoptique</i>	46
3.2. Les processus chimiques	47
3.2.1. <i>Temps de vie atmosphérique des COG.....</i>	48
3.2.2. <i>Les produits d'oxydation</i>	50
4. Vers la formation de l'aérosol organique secondaire.....	53
4.1. L'aérosol atmosphérique et sa composante organique	53
4.1.1. <i>Impacts des aérosols.....</i>	53
4.1.2. <i>L'aérosol organique dans l'atmosphère.....</i>	54
4.2. Origine et bilan de l'aérosol organique secondaire	56
4.2.1. <i>Origine de l'aérosol organique secondaire.....</i>	56
4.2.2. <i>Bilan de l'aérosol organique secondaire</i>	57
4.3. Conclusion.....	61
5. Conclusions, objectifs et cadre de la thèse.....	62

CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	65
1. Méthodologie pour répondre aux objectifs de la thèse	67
1.1. Choix des composés gazeux mesurés	67
1.2. Mesures complémentaires.....	68
1.3. Échelles spatiale et temporelle des mesures	68
2. Les campagnes du projet MEGAPOLI	69
2.1. Périodes et sites de mesures	69
2.2. Les mesures	70
2.2.1. <i>Mesure de la matière organique particulaire.....</i>	<i>74</i>
2.2.2. <i>Autres paramètres</i>	<i>76</i>
3. Mesures indirectes du carbone organique gazeux.....	77
3.1. Mesure des composés carbonylés	78
3.1.1. <i>Prélèvement sur le terrain.....</i>	<i>78</i>
3.1.2. <i>Analyse en HPLC-UV au laboratoire.....</i>	<i>80</i>
3.2. Mesures des composés aromatiques, terpéniques, alcanes C₉-C₁₆ et n-aldéhydes C₆-C₁₀	83
3.2.1. <i>Prélèvement sur le terrain.....</i>	<i>83</i>
3.2.2. <i>Analyse en ATD-CG-FID au laboratoire</i>	<i>84</i>
3.2.3. <i>Contrôle qualité des analyses.....</i>	<i>86</i>
3.2.4. <i>Tests de conservation</i>	<i>90</i>
4. Incertitude sur les mesures indirectes	92
4.1. Estimation des incertitudes sur le volume de prélèvement.....	94
4.1.1. <i>Incertitude liée au débit de prélèvement.....</i>	<i>94</i>
4.1.2. <i>Incertitude liée au temps de prélèvement</i>	<i>96</i>
4.1.3. <i>Incertitude finale sur le volume</i>	<i>96</i>
4.2. Estimation des incertitudes sur la masse de composé i piégée sur une cartouche de Carbopack B et C	96
4.2.1. <i>Incertitude-type relative sur la linéarité.....</i>	<i>97</i>
4.2.2. <i>Incertitude-type relative sur la sélectivité</i>	<i>97</i>
4.2.3. <i>Incertitude-type sur les étalons.....</i>	<i>98</i>
4.2.4. <i>Incertitude-type relative sur la reproductibilité</i>	<i>100</i>
4.2.5. <i>Bilan des incertitudes sur la masse de composé i</i>	<i>100</i>
4.2.6. <i>Incertitude relative finale sur la concentration de composé i</i>	<i>101</i>
4.3. Estimation des incertitudes sur la masse de composé i piégée sur une cartouche de DNPH.....	102
4.3.1. <i>Incertitude-type relative sur le volume d'éluat extrait</i>	<i>103</i>
4.3.2. <i>Incertitude-type sur le coefficient de réponse.....</i>	<i>103</i>
4.3.3. <i>Incertitude-type relative sur la sélectivité</i>	<i>106</i>
4.3.4. <i>Incertitude-type sur les blancs de cartouche.....</i>	<i>106</i>
4.3.5. <i>Bilan des incertitudes sur la masse de composé i</i>	<i>106</i>
4.3.6. <i>Incertitude relative finale sur la concentration de composé i</i>	<i>107</i>
5. Conclusions	108

CHAPITRE III : LES DÉTERMINANTS DES COMPOSÉS ORGANIQUES GAZEUX DANS L'ATMOSPHERE PÉRIURBAINE DE LA MÉGAPOLE PARISIENNE 111

1. Présentation des campagnes MEGAPOLI été et hiver	113
1.1. Conditions météorologiques et indicateurs de la qualité de l'air	113
1.2. Classification des masses d'air	118
2. Composition et variabilité saisonnière des composés organiques gazeux	120
2.1. Contribution des familles d'espèce	120
2.2. Variabilité des COG	121
2.2.1. <i>Composés hydrocarbonés anthropiques primaires</i>	<i>123</i>
2.2.2. <i>Composés oxygénés</i>	<i>126</i>
2.2.3. <i>Les monoterpènes et l'isoprène</i>	<i>127</i>
2.3. Comparaison des teneurs avec d'autres mégapoles	128
3. Transport et météorologie, un premier déterminant des composés organiques gazeux	130
3.1. Influence de l'origine des masses d'air sur l'évolution des concentrations des COG ..	130
3.2. Caractère régional du déterminant transport et météorologie	134
4. Les émissions, un deuxième déterminant de l'évolution des composés organiques gazeux	136
4.1. Principe.....	136
4.2. Résultats	137
4.2.1. <i>Des COG aux sources communes.....</i>	<i>137</i>
4.2.2. <i>Le trafic, source importante de composés aromatiques au SIRTA.....</i>	<i>139</i>
5. La chimie, un troisième déterminant des composés organiques gazeux.....	140
6. Conclusions	142

CHAPITRE IV : LES SOURCES DES COMPOSÉS ORGANIQUES GAZEUX DANS L'ATMOSPHERE PÉRIURBAINE DE LA MEGAPOLE PARISIENNE145

1. Application du modèle PMF.....	147
1.1. Préparation des données d'entrée.....	147
1.1.1. <i>Matrice des observations.....</i>	<i>148</i>
1.1.2. <i>Matrice des incertitudes</i>	<i>150</i>
1.2. Identification du nombre de facteurs optimal	153
1.2.1. <i>Méthodologie.....</i>	<i>153</i>
1.2.2. <i>Solutions optimales.....</i>	<i>155</i>
1.2.3. <i>Modélisation des différents composés organiques gazeux</i>	<i>156</i>
2. Les sources du carbone organique gazeux dans l'atmosphère périurbaine de Paris.....	158
2.1. Les facteurs de COG anthropiques primaires.....	158
2.1.1. <i>Les profils de source.....</i>	<i>158</i>
2.1.2. <i>Analyse des contributions.....</i>	<i>162</i>
2.2. Les facteurs des espèces terpéniques	169
2.2.1. <i>Les profils de source.....</i>	<i>169</i>
2.2.2. <i>Analyse des contributions.....</i>	<i>171</i>
2.3. Le facteur des COVO et de l'évaporation	176

2.3.1. Les profils de source.....	176
2.3.2. Analyse des contributions.....	177
2.4. Le facteur des espèces oxygénées	180
2.4.1. Les profils de source.....	180
2.4.2. Analyse des contributions.....	181
2.4. Le facteur de sources lointaines	183
2.4.1. Les profils de source.....	183
2.4.2. Analyse des contributions.....	185
2.6. Bilan des facteurs de source du carbone organique gazeux	188
3. Contribution relative des facteurs	189
3.1. Contributions relatives des facteurs de sources au carbone organique gazeux total ...	189
3.1.1. Contributions relatives moyennes	189
3.1.2. Évolution temporelle des contributions relatives	190
3.1.3. Comparaison avec l'inventaire AIRPARIF et les facteurs PMF en zone urbaine-périurbaine	192
3.2. Contributions relatives des facteurs de sources aux COV et COV-I individuels	193
3.2.1. Composés hydrocarbonés anthropiques primaires	193
3.2.2. Composés oxygénés.....	195
3.2.3. Composés terpéniques et isoprène	196
3.3. Influence de la chimie sur les résultats PMF du jeu de données MEGAPOLI été.....	197
4. Conclusions	199

CHAPITRE V : RÔLE DES COMPOSÉS ORGANIQUES GAZEUX DANS LA FORMATION DE L'AÉROSOL ORGANIQUE SECONDAIRE DANS LA MÉGAPOLE PARISIENNE..... 201

1. Quantification <i>a posteriori</i> de l'AOS.....	203
1.1. Méthode intégrée	203
1.2. Méthode résolue dans le temps.....	204
1.3 Données d'entrée et hypothèses de travail	205
1.3.1. Les rendements de formation d'AOS.....	205
1.3.2. Les rapports à l'émission relatifs au CO.....	208
1.3.3. Normalisation par un traceur passif.....	209
1.3.4. Détermination du temps de réaction Δt	209
1.3.5. Prise en compte des composés d'origine biogénique.....	213
1.4. Résultats	214
1.4.1. Méthode intégrée	214
1.4.2. Méthode résolue dans le temps.....	220
1.4.3. Méthode intégrée versus méthode résolue dans le temps.....	222
2. Approche <i>a priori</i> : calcul d'un potentiel de formation d'AOS à partir des facteurs PMF	223
2.1. Principe.....	223
2.2. Résultats	224
2.2.1. Moyenne des contributions.....	224
2.2.2. Évolution temporelle des contributions.....	227
3. Conclusions	229

CHAPITRE VI : LES COMPOSÉS ORGANIQUES GAZEUX EN PÉRIPHÉRIE D'UNE MEGAPOLE AMÉRICAINE, LOS ANGELES : SOURCES ET IMPACTS SUR LA FORMATION D'AOS	231
1. Le projet CalNex	233
1.1. Les objectifs.....	233
1.2. La stratégie expérimentale	234
<i>1.2.1. Le site de mesure au sol.....</i>	<i>234</i>
<i>1.2.2. Instrumentation.....</i>	<i>235</i>
2. Les déterminants du carbone organique gazeux lors de CalNex	236
2.1. Conditions météorologiques	236
2.2. Les déterminants des COG : transport, émission et chimie	238
3. Les sources du COG en périphérie de Los Angeles.....	241
3.1. Identification de la solution optimale des analyses PMF	241
3.2. Analyses PMF et identification des sources	242
<i>3.2.1. Source biogénique</i>	<i>242</i>
<i>3.2.2. Source de terpènes.....</i>	<i>245</i>
<i>3.2.3. Source de DMS.....</i>	<i>246</i>
<i>3.2.4. Les COV secondaires et les espèces au temps de vie long</i>	<i>248</i>
<i>3.2.5. Sources anthropiques de COV.....</i>	<i>250</i>
3.3. Résumé des sources des COG en périphérie de Los Angeles.....	256
4. Approche a priori : calcul d'un potentiel de formation d'AOS à partir des facteurs PMF	259
5. Les sources des COG à Paris et Los Angeles en été	261
6. Conclusions	262
CONCLUSION GÉNÉRALE	265
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	273
LISTE DES ILLUSTRATIONS	305
LISTE DES FIGURES.....	307
LISTE DES TABLEAUX	315
ANNEXES	317
RÉSUMÉ	345

INTRODUCTION GÉNÉRALE

S'il y a plus de deux siècles Londres surprenait par sa population qui s'élevait alors à 1 million d'habitants, aujourd'hui les villes accueillant autant de citoyens sont bien plus nombreuses et, de ce fait, moins extraordinaires. Les centres urbains ne cessent de s'agrandir depuis le début du XIXe siècle, période marquée par l'impressionnant développement de quelques villes des Grandes Puissances de l'époque. Amorcée par la révolution industrielle, la croissance économique de ces agglomérations s'est accompagnée d'un essor démographique important. Les flux migratoires n'ont eu de cesse de porter l'espoir d'une vie meilleure, depuis le milieu rural jusque vers ces centres urbains (Molina and Molina, 2004). En l'espace de soixante ans, entre 1950 et 2010, le pourcentage de la population mondiale vivant en zone urbaine est passé de 29,4% à 51,6% (Nations Unies, 2011). En 2050, 67,2% de la population mondiale sera regroupé dans les agglomérations, les hommes ne cessant finalement de convoiter ces centres urbains à l'économie florissante. C'est ainsi que quelques villes ont vu leur population atteindre les 10 millions d'habitants. Ces zones urbaines, pouvant alors être qualifiées de mégapoles, sont de plus en plus nombreuses au fil des ans : tandis que Tokyo (Japon) et New York-Newark (États-Unis) étaient les deux seules mégapoles après la Seconde Guerre Mondiale, elles étaient au nombre de 21 en 2010 (Nations Unies, 2011) ; en 2025, 13,6% de la population mondiale vivra alors dans l'une des 29 mégapoles (Nations Unies, 2011). Aujourd'hui, ces grands centres urbains se trouvent partout dans le monde. L'Europe, l'Amérique, l'Asie et l'Afrique comptent au moins une mégapole (figure 1). Cependant, c'est dans les nouveaux pays émergents que l'on en trouve le plus, la Chine, l'Inde et le Brésil, par exemple, regroupant ainsi à eux seuls le tiers de ces mégapoles (Nations Unies, 2011).

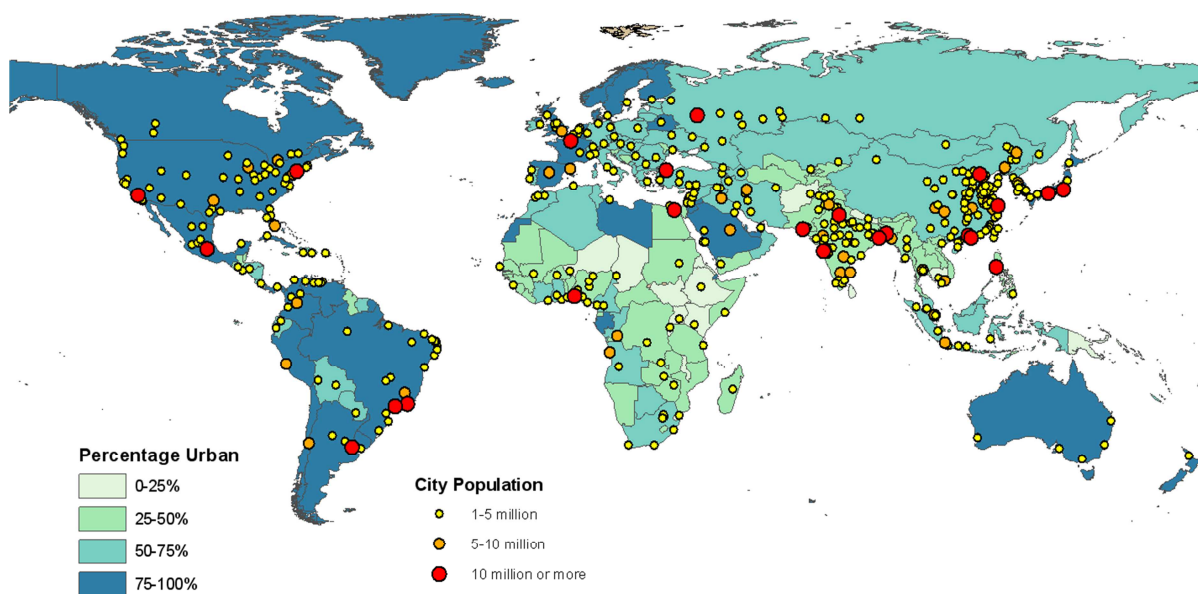


Figure 1 : Agglomérations urbaines à travers le monde en 2011 (Nations Unies, 2011)

Démesure est le maître mot dans les mégapoles : la densité de population mais également le surcroît des activités humaines, conséquence d'une telle concentration d'hommes, y sont impressionnants. En effet, au sein des mégapoles les activités humaines ne diffèrent de celles des autres agglomérations que par leur intensité. Mais l'intensification des activités telles que, entre autres, le trafic routier ou la consommation d'énergie résidentielle, a elle-même pour conséquence une augmentation des émissions de polluants atmosphériques. Ainsi, les oxydes d'azote ou de carbone ou les particules en suspension sont, parmi d'autres espèces, susceptibles d'être abondamment émis dans les mégapoles et d'en altérer la qualité de l'air ambiant. Mais il est une catégorie de polluants des plus importantes, car au cœur même de la chimie atmosphérique qui aboutit à la formation de polluants secondaires : les composés organiques gazeux (COG).

Les COG sont des composés organiques à la volatilité très diverse. La volatilité des composés est une propriété physique des plus importantes car elle préfigure, dans une certaine mesure, des composés secondaires qui vont résulter de leur dégradation. En effet, outre la formation de composés gazeux secondaires, tels que des COG oxygénés ou nitrés, ou même l'ozone (O_3), les réactions des COG peuvent aboutir à la formation de l'aérosol organique secondaire (AOS). Aujourd'hui, ce polluant est au centre de l'attention des chimistes de l'environnement en raison de ses effets néfastes sur la qualité de l'air et l'atmosphère elle-même (Park et al., 2003; Kanakidou et al., 2005), sur la santé des hommes (Magill, 1949; Dockery et al., 1993; Kappos et al., 2004; Anderson, 2009) ainsi que sur le climat (Delmas et al., 2005; Kanakidou et al., 2005). Mais beaucoup d'incertitudes demeurent quant aux étapes conduisant à sa formation à partir des COG précurseurs. Dès lors, le bilan de l'AOS est aujourd'hui déficitaire, en zone source et sous le panache, comme le montrent les modèles déterministes de chimie transport et les rares observations (De Gouw et al., 2005; de Gouw et al., 2008; Volkamer et al., 2006). Pour mieux estimer les quantités d'AOS formées, il faut donc, au delà de la compréhension des processus de formation, bien caractériser les sources et la nature des COG précurseurs et les concentrations ambiantes résultantes, principales causes d'incertitude. Par exemple, aujourd'hui, aucune observation des composés organiques faiblement volatils n'est menée, alors qu'ils sont récemment apparus comme d'importants précurseurs d'AOS sur la base d'études en laboratoire et de modélisation (Lim and Ziemann, 2009a; Pye and Pouliot, 2012).

L'objectif de ce travail est de contribuer à une meilleure compréhension de la formation de l'AOS en zone urbaine, à partir des mesures de COG précurseurs en zone urbaine, en répondant à deux questions :

- Quelles sont les sources des COG en zone urbaine et les principaux déterminants qui gouvernent leur variabilité ?
- Quel est l'impact potentiel des COG sur la formation de l'AOS à l'échelle urbaine ?

La méthodologie retenue dans le cadre de ce travail est de type sources-récepteur. Les observations sont celles recueillies au cours des campagnes de mesure de deux programmes internationaux : MEGAPOLI, principalement, dans la mégapole parisienne, et CalNex, mené dans la mégapole de Los Angeles. Deux campagnes de mesures ont été réalisées dans le cadre du projet MEGAPOLI, la première prenant place au cours de l'été (juillet 2009), la seconde durant l'hiver (janvier-février 2010). Dans le cadre du projet CalNex, une campagne de mesure a été menée au printemps (mai-juin 2010). Les projets MEGAPOLI et CalNex ont pour ambition, notamment, d'étudier les interactions entre les émissions de polluants, la qualité de l'air et le climat, et ce à différentes échelles (locale, régionale et globale). Pour répondre aux objectifs de la thèse, différents COG ont été mesurés en deux sites périurbains des deux mégapoles. Ces mesures ont été associées à celles de la composition de la fraction organique particulaire. Le jeu de données des COG constitué lors des campagnes MEGAPOLI présente la particularité de renseigner des espèces diverses du point de vue de leur volatilité puisque des composés à la volatilité intermédiaire, en plus de composés volatils, ont été mesurés pour la première fois. Pour Los Angeles, l'ensemble des espèces mesurées sont volatiles, et comprennent des hydrocarbures et des composés oxygénés.

Le premier chapitre de ce mémoire constitue un bilan bibliographique des COG. Au travers de ce chapitre, il s'agit de présenter les limites des connaissances portant sur les COG, relatives d'une part à leurs sources d'émissions primaires, d'autre part à leur rôle dans la formation de l'AOS.

Le deuxième chapitre de la thèse présente la méthodologie expérimentale suivie pour répondre aux objectifs. Les mesures des composés organiques menées lors des campagnes MEGAPOLI été et MEGAPOLI hiver sont notamment présentées. La qualité de la mesure des COG observés au site périurbain de l'agglomération de Paris est évaluée notamment au travers de la détermination de l'incertitude de la mesure de chaque composé.

Au cours du troisième chapitre, l'influence des différents processus impactant les concentrations des COG sur le site périurbain de l'agglomération parisienne est analysée. Les variations spatio-temporelles des concentrations des COG du site périurbain permettront d'étudier l'importance de ces processus et seront une base d'interprétation des résultats des chapitres suivants.

Les émissions primaires des COG sont ensuite étudiées dans le quatrième chapitre, avec la mégapole Parisienne comme premier cas d'étude. Le modèle source-récepteur PMF est appliqué aux données des COG recueillies lors de chacune des campagnes MEGAPOLI. Les signatures de sources seront établies et permettront d'identifier les sources ; leur importance relative sera ensuite quantifiée.

Le cinquième chapitre de ce mémoire s'intéresse au lien entre les composés organiques de la phase gazeuse et ceux de la phase particulaire en quantifiant le rôle des COG précurseurs dans la formation

de l'AOS. Plus précisément, une estimation de la quantité d'AOS attendue au regard des concentrations des COG est menée. La comparaison des quantités d'AOS mesurée et estimée permet alors d'estimer la contribution des différents composés organiques gazeux, notamment celle des composés à la volatilité intermédiaire. Le lien entre l'AOS et les différents COG mesurés est également étudié à partir des facteurs PMF ; il s'agit alors de déterminer le potentiel de formation d'AOS de chacun d'eux.

Enfin, le dernier et sixième chapitre traite des émissions des COG mesurés en un site périurbain de la mégapole de Los Angeles. De la même façon que pour les COG mesurés dans l'agglomération parisienne, ses sources d'émissions sont étudiées par application d'un modèle source-récepteur. Alors que les sources ou signatures de sources définies sont brièvement comparées à celles déterminées au quatrième chapitre pour les COG mesurés dans l'agglomération parisienne, une comparaison des différents facteurs influençant le résultat des analyses d'un jeu de données à l'autre y est menée. Les résultats de l'analyse PMF serviront par la suite de base pour l'étude du lien entre les COG et l'AOS mesuré dans l'agglomération de Los Angeles.

**CHAPITRE I :
LES COMPOSÉS ORGANIQUES
GAZEUX EN ATMOSPHERE URBAINE :
COMPOSITION, ORIGINE et IMPACTS**

La caractérisation des composés organiques gazeux au travers de leurs sources d'émissions ou de leur devenir dans l'atmosphère est un enjeu majeur des questions environnementales, puisque ces composés se trouvent au cœur des processus formant les polluants les plus nocifs. Mais aujourd'hui, que savons-nous des composés organiques gazeux ? Apparaissant comme étant un état de l'art de la connaissance actuelle de ces espèces, ce premier chapitre débutera par la définition des composés organiques gazeux. Les connaissances relatives à leurs sources puis à leur devenir au travers de différentes approches seront alors présentées. En particulier, les liens entre le carbone organique gazeux et particulaire seront discutés. Enfin, les objectifs de ces travaux de thèse seront exposés en conclusion de ce chapitre.

1. Définition d'un composé organique gazeux

Le terme "composé organique gazeux" est relatif à un nombre important d'espèces organiques aux propriétés physico-chimiques différentes. Cependant pour pouvoir être considérée comme tel, une espèce doit répondre à deux définitions : celle du composé organique et celle de l'état gazeux.

1.1. Composé organique

Selon l'article 2 de la directive européenne 1999/13/CE, un composé organique est un composé possédant au moins un atome de carbone et un ou plusieurs atomes d'hydrogène, d'oxygène, de phosphore, de silicium, d'azote, ou encore un halogène. Néanmoins, il faut préciser que les oxydes de carbone, les carbonates et bicarbonates inorganiques sont exclus de cette définition.

La définition du composé organique concerne ainsi de nombreuses espèces qui peuvent être classées selon leur composition. On distinguera les hydrocarbures dont font partie les alcanes, alcènes, alcynes et autres terpènes. Seuls des atomes d'hydrogène et de carbone constituent ces espèces. Les espèces oxygénées constituent une deuxième catégorie de composés organiques. On y trouve des aldéhydes et des cétones, qui forment à eux deux la catégorie des composés carbonylés, mais aussi des alcools, des acides carboxyliques, des esters ou des éthers. De la même façon, pourront être distingués les composés soufrés ou azotés possédant respectivement au moins un atome de soufre et d'azote en plus de ceux de carbone et d'hydrogène.

1.2. Composé gazeux

La notion de composé gazeux sous-entend celle de la volatilité, qui traduit la capacité des composés à se vaporiser et à se trouver en phase gazeuse dans les conditions standards de température et de pression. Propre à chaque composé, cette capacité peut être étudiée au regard de la concentration de saturation effective C^* telle que (Shiraiwa and Seinfeld, 2012) :

$$C_i^* = \frac{10^6 \times M_i \times \rho_i^\circ}{760 \times R \times T} \quad (1)$$

où C_i^* est la concentration de saturation effective du composé organique i ($\mu\text{g.m}^{-3}$), M_i et ρ_i° respectivement la masse molaire (g.mol^{-1}) et la pression de vapeur saturante du composé i (Torr), R la constante des gaz parfaits ($\text{m}^3.\text{atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

Les composés gazeux peuvent alors être classés selon leur volatilité à partir de la valeur de leur concentration de saturation effective. En chimie de l'atmosphère, on distingue ainsi quatre classes de volatilité différentes, identifiant les composés organiques comme étant (Robinson et al., 2007; de Gouw et al., 2011; Bahreini et al., 2012a; Shiraiwa and Seinfeld, 2012) :

- Les Composés Organiques Volatils, COV, tels que $C^* > 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$. Il s'agit d'espèces constituées tout au plus de 11 atomes de carbones ;
- Les Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire, COV-I, pour lesquels : $10^3 \mu\text{g.m}^{-3} < C^* < 10^6 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les COV-I sont constitués de 12 à 18 atomes de carbone ;
- Les Composés Organiques Semi-Volatils, COSV, composés de 18 à 32 atomes de carbone, aux valeurs de C^* telles que : $10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3} < C^* < 10^3 \mu\text{g.m}^{-3}$;
- Les Composés Organiques Non-Volatils, CONV, au nombre d'atomes de carbone supérieur à 32 et pour lesquels $C^* < 10^{-1} \mu\text{g.m}^{-3}$.

Parce que le caractère volatil d'un composé organique gazeux s'avèrera essentiel dans son devenir et sa partition entre phase gazeuse et phase particulaire, nous nous attacherons à utiliser le terme de composés organiques gazeux, ou COG, pour désigner les espèces gazeuses sans considération de leur volatilité. Les termes COV, COV-I, COSV et CONV seront quant à eux utilisés pour les espèces respectant la définition de ces catégories.

2. Les sources des composés organiques gazeux à l'échelle urbaine

Les sources des composés organiques gazeux sont diverses et nombreuses : elles peuvent être anthropiques ou biogéniques, primaires ou secondaires. Dès lors, la caractérisation des sources est des plus ardues, mais pourtant nécessaire. En effet, c'est par une caractérisation exhaustive des sources que des politiques efficaces de réduction des émissions des polluants peuvent être instaurées (Vautard et al., 2003; Butler et al., 2008). La mise en place d'inventaires d'émissions est alors apparue comme étant l'un des moyens les plus adaptés pour y parvenir.

2.1. Méthodologie d'inventaires d'émissions

2.1.1. Définition

Les inventaires d'émissions ont une double fonction : ils permettent d'identifier les sources de polluants et d'en quantifier les émissions. Mais chaque inventaire est unique et est caractérisé par (Fontelle, 2005) :

- des paramètres de temps, qui précisent la période concernée, comme un mois ou une saison donnée, et la fréquence des émissions, qui peut être déterminée sur une base horaire, hebdomadaire, etc.
- des paramètres d'espace qui déterminent la zone d'étude concernée par l'inventaire et la résolution spatiale des émissions ; cette résolution est appelée maillage
- des émetteurs, les inventaires ne portant pas tous sur les mêmes sources
- des espèces, les différents inventaires ne renseignant pas les mêmes polluants

En connaissance de ces différentes caractéristiques, l'émission d'un composé par une activité est exprimée par l'équation (2) :

$$E_{i,s,t} = A_{s,t} \times FE_{i,s} \quad (2)$$

où $E_{i,s,t}$ est la quantité de polluant i émise par la source s pendant le temps t , $A_{s,t}$ l'activité de la source s pendant le temps t et $FE_{i,s}$ le facteur d'émissions de l'espèce i par la source s .

Finalement, les émissions globales du polluant i par n sources différentes sont décrites par l'équation (3) :

$$E_{i,t} = \sum_{a=1}^{a=n} E_{i,s,t} \quad (3)$$

où $E_{i,t}$ est la quantité totale de polluant i émise par les n sources pendant le temps t .

Parce qu'un inventaire d'émissions se doit d'être le plus réaliste, les équations (2) et (3) indiquent qu'il doit tenir compte du plus grand nombre de sources et d'espèces, mais aussi intégrer les activités de sources et les facteurs d'émissions les plus précis. L'inventaire d'émissions est alors obtenu à partir de ces données en appliquant l'une des différentes méthodologies développées.

2.1.2. Les méthodes d'établissement d'un inventaire

Différentes approches ont été développées pour l'établissement d'un inventaire d'émissions. Seulement, deux d'entre elles sont particulièrement utilisées : les approches "bottom-up" et "top-down". L'approche "top-down" est une méthode appliquée pour l'établissement d'un inventaire d'émissions à la résolution spatiale et/ou temporelle inférieures à celles des données d'entrée, qu'il s'agisse des facteurs d'émissions ou des activités des sources. Les données d'entrée doivent donc être désagrégées sur des échelles plus petites, plus détaillées pour correspondre aux échelles de l'inventaire d'émissions (François et al., 2005; Zheng et al., 2009). Cette approche présente l'avantage d'être facile à réaliser, et permet d'avoir une vision rapide des différentes sources d'émissions. En revanche, une telle désagrégation des émissions entraîne une résolution spatio-temporelle grossière assortie de fortes incertitudes (Fontelle, 2005). À l'inverse, l'approche "bottom-up" permet d'établir un inventaire d'émissions à partir de données d'activité et/ou de facteurs à l'émission définis sur une échelle spatiale et/ou temporelle plus fines que celles désirées pour l'inventaire lui-même. Les données doivent alors être agrégées pour finalement renseigner une échelle spatiale et/ou temporelle plus importantes (François et al., 2005; Zheng et al., 2009). Pour cette approche, les émissions doivent être déterminées de façon exhaustive à un niveau fin, ce qui implique l'utilisation d'un nombre de données très important (Fontelle, 2005). L'application de l'approche "bottom-up" apparaît donc plus fastidieuse que celle de l'approche "top-down". En revanche, la résolution spatiale des données des activités étant plus fine, les caractéristiques des émissions locales sont prises en compte et le modèle d'émissions qui résulte de la méthodologie "bottom-up" est plus réaliste que la première approche "top-down". Si l'approche "bottom-up" doit être privilégiée, elle reste difficilement mise en œuvre en raison des critères stricts portant sur la précision des données. C'est pour cette raison que certaines études combinent les deux approches afin de renseigner un grand nombre de sources tout en gagnant en précision sur certaines avec l'approche "bottom-up" (Vautard et al., 2003; François et al., 2005; Waked et al., 2012a, 2012b).

2.2. Méthodologie sources-récepteur

2.2.1. Définition

L'approche source-récepteur est une méthode d'identification et de quantification de l'importance relative des sources d'émissions, reposant sur la mesure de polluants en un site dit récepteur. Ce site est dit récepteur car il reçoit différentes masses d'air chargées en polluants émis par des sources proches ou plus ou moins éloignées.

Une approche sources-récepteur est gouvernée par un principe fondamental qui est celui de la conservation supposée de la masse et des espèces ; le bilan de matière à l'émission et au site récepteur doit donc être le même (Hopke, 2000; Viana et al., 2008). Ainsi, en considérant que n observations ont été faites pour m espèces en un site récepteur, cette conservation de la matière peut être formalisée telle que :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \times f_{kj} + e_{ij} \quad (4)$$

Avec x_{ij} concentration mesurée de l'espèce i dans l'échantillon j , f_{ik} concentration de l'espèce i émise par la source k , g_{kj} contribution de la source k pour l'échantillon j , et e_{ij} la partie non expliquée par le modèle. Finalement, l'objectif des modèles sources-récepteur est donc de déterminer les k sources et de les caractériser en estimant leurs g_{kj} contributions.

En plus de l'hypothèse de la conservation de la masse, l'approche sources-récepteur idéale doit pouvoir respecter quatre fondamentaux, à savoir :

- une reproduction des plus fidèles des données originales ;
- des compositions de sources prédites ne pouvant être négatives ;
- des contributions des sources prédites ne pouvant être négatives ;
- la somme des contributions de chaque source nécessairement inférieure ou égale à la somme totale des concentrations observées.

Il existe différentes approches sources-recepteur, comme l'illustre la figure 2. La différence notable entre ces approches est la connaissance préalable des sources d'émissions des polluants. Ainsi, dans le cas d'une étude où peu de renseignements relatifs aux sources est disponible, l'application d'un modèle multivarié, tel que l'ACP (Analyse en Composante Principale – *PCA Principal Component Analysis*) ou le PMF (*Positive Matrix Factorization*), sera privilégiée. En revanche, si les

données de mesures s'accompagnent d'une bonne connaissance des sources d'émissions, alors un modèle Chemical Mass Balance (CMB) pourra être utilisé.

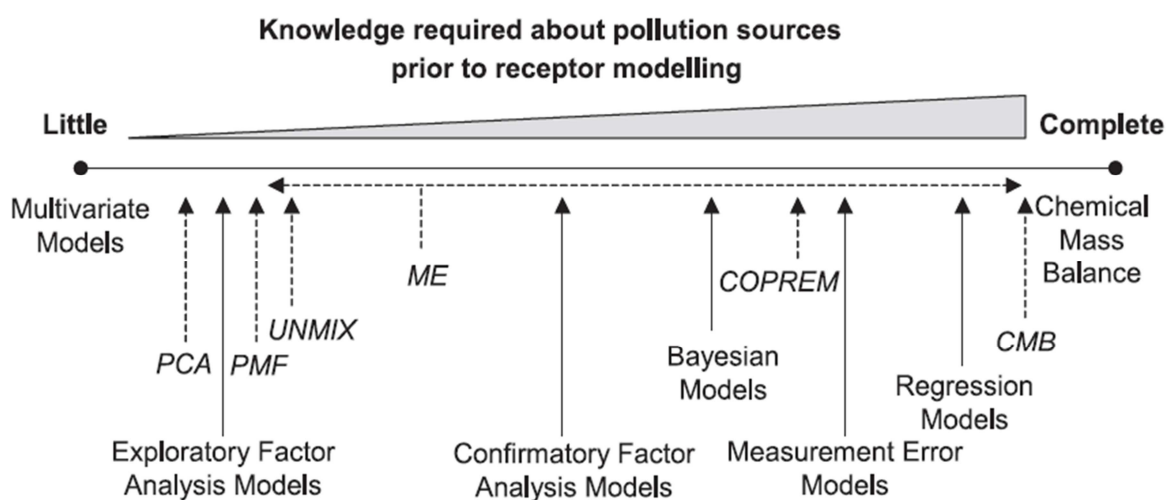


Figure 2 : Les différents modèles sources-récepteur applicables en fonction de la connaissance préalable des sources d'émissions (Viana et al., 2008). Les modèles statistiques sont caractérisés par des caractères italiques et une flèche en pointillée

Parmi les modèles qui ne nécessitent aucune connaissance des sources d'émissions des polluants, l'ACP se distingue par le non-respect de la contrainte de non-négativité des sources et de leurs contributions. Les analyses menées en ACP peuvent effectivement aboutir à des résultats négatifs et donc dénués de sens physique. L'UNMIX, quant à lui, présente l'inconvénient d'être sensible aux observations aux valeurs extrêmes, pouvant alors affecter les résultats de l'analyse en faveur de ces observations. Le modèle PMF respectant la non-négativité des sources et de leurs contributions, et n'étant pas affecté par des observations aux valeurs extrêmes apparaît comme un outil adapté pour l'analyse de composés organiques gazeux.

2.2.2. Principe général du PMF

Le modèle PMF, développé par Paatero et Tapper (1994), permet d'identifier et de caractériser les p sources des m composés organiques gazeux observés n fois. Les données relatives aux espèces gazeuses peuvent être regroupées pour former la matrice X ($n \times m$). Celle-ci peut alors être décomposée en un produit vectoriel de deux matrices : G ($n \times p$) et F ($p \times m$), et une part non

expliquée E ($n \times m$). Dès lors, X peut s'écrire sous la forme d'une équation matricielle qu'il faudra résoudre :

$$X = GF + E \quad (5)$$

La résolution de cette équation passe par la minimisation de la valeur de $Q(E)$:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (6)$$

où s_{ij} correspond à l'incertitude sur la mesure de l'espèce i dans l'échantillon j , et e_{ij} est la valeur résiduelle, autrement dit la différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée de la concentration de chaque composé et qui est définie telle que :

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad \text{avec } g_{ik} \geq 0 \text{ et } f_{kj} \geq 0 \quad (7)$$

La résolution de l'équation (5) est obtenue par itérations en appliquant la méthode des moindres carrés alternatifs, qui s'effectue par la répétition de deux étapes. Dans un premier temps, la matrice G est fixée. La minimisation de $Q(E)$ est alors effectuée par la détermination des éléments de F par les moindres carrés. Dans un second temps, F est fixée et c'est en minimisant $Q(E)$ que les éléments de G sont obtenus. Les étapes se succèdent ainsi jusqu'à ce que $Q(E)$ converge.

La solution de l'équation matricielle (5) n'est pas unique, car chacune des matrices F et G peuvent être soumises à des rotations. Afin de contrôler l'ambiguïté rotationnelle des matrices, qui est détaillée à l'annexe 1, le paramètre F_{peak} peut être utilisé au cours des analyses PMF. F_{peak} permet d'imposer la contrainte de non-négativité tout en réduisant la liberté de rotation des matrices. F_{peak} permet donc d'identifier la rotation des matrices constituant la solution idéale.

2.2.3. Évaluation des méthodologies de caractérisation des sources

La précision et l'exhaustivité des données d'entrée étant des critères difficiles à respecter, les inventaires d'émissions sont souvent accompagnés d'incertitudes (Wang et al., 2008; Zheng et al., 2009; Su et al., 2011; Fu et al., 2013). Dès lors, de nombreuses études se sont attachées à évaluer les inventaires d'émissions, dont ceux des COG, en mettant en œuvre différentes approches. Les données des inventaires y sont comparées à celles obtenues par des mesures, in-situ au sol ou aéroportées (Warneke et al., 2007; Morino et al., 2011; Borbon et al., 2013), ou même par télédétection (Parrish,

2006; Guo et al., 2007; Kim et al., 2011). Les données comparées peuvent être des concentrations (Kim et al., 2011) ou encore des flux d'émissions (Langford et al., 2009, 2010; Velasco et al., 2009; Mellqvist et al., 2010). Certaines études ont confronté les rapports à l'émission des COG obtenus à partir des inventaires à ceux obtenus à partir des observations (Ryerson et al., 2003; Warneke et al., 2007; Coll et al., 2010; Borbon et al., 2013). L'évaluation des inventaires a également été menée à partir de modélisation inverse des émissions (Chang et al., 1996; Deguillaume et al., 2007; Brioude et al., 2011). La modélisation inverse est un outil qui s'appuie sur des observations afin d'estimer les valeurs des paramètres du modèle idéal pour l'établissement de l'inventaire le plus réaliste. Le modèle tend alors à retrouver les prévisions souhaitées en minimisant les écarts entre les observations et les prévisions (Pison et al., 2007; Brioude et al., 2011). L'évaluation des inventaires peut également reposer sur la comparaison des émissions aux résultats des approches sources-récepteur de type PMF (Brown et al., 2004; Buzcu-Guven and Fraser, 2008; Lanz et al., 2008; Gaimoz et al., 2011). Mais quelle que soit l'approche appliquée pour l'évaluation des inventaires d'émissions des COG, toutes les études mettent en évidence des désaccords importants entre les inventaires et les observations. La plupart identifient des sous-estimations des émissions des COG par les inventaires, notamment des composés oxygénés (Borbon et al., 2002; Warneke et al., 2007; Langford et al., 2010). Langford et al. (2009) ont ainsi observé un facteur 6,3 entre les flux d'acétaldéhyde mesurés à Manchester et ceux prévus par le NAEI (*National Atmospheric Emission Inventory*), l'inventaire d'émissions national britannique. Des surestimations par les inventaires ont également été observées. Les travaux de Borbon et al. (2013) ont ainsi mis en évidence une surestimation des émissions par le trafic automobile du nonane et du décane en Île-de-France. Compte tenu de la méthodologie d'établissement des inventaires (équation (2)), les sur- et sous-estimations des émissions par les inventaires peuvent résulter de la non prise en compte d'activités, de facteurs d'émissions erronés et non représentatifs des facteurs d'émissions réels. Finalement, ces désaccords peuvent avoir pour conséquence des désaccords sur les contributions des différents secteurs d'activités, et donc sur l'importance relative des sources pour l'émission des COG. En zone urbaine, la source usage de solvant est ainsi identifiée par les inventaires comme étant la source principale de COG. Cependant, différentes études ont montré qu'il n'en est rien et que le trafic automobile est la source majeure de COG en milieu urbain (Niedojadlo et al., 2007; Warneke et al., 2007; Gaimoz et al., 2011; Borbon et al., 2013).

Alors que le PMF peut également être utilisé pour évaluer les inventaires d'émissions, cette méthodologie est elle aussi accompagnée d'incertitudes. Reposant sur le principe de conservation de la masse, le PMF considère les émissions en zone urbaine comme étant fraîches et n'ayant pas été soumises aux processus de dégradation par photochimie. Mais dans la réalité, la photochimie peut impacter les concentrations des COG entre leur émission et leur mesure au site récepteur, même lorsque le site récepteur est en milieu urbain. Yuan et al. (2012) ont ainsi mis en évidence l'influence

des processus de photochimie sur les COG mais aussi leur rôle majeur lors des analyses PMF appliquées aux COG mesurés à Pékin (Chine). Les espèces étaient alors regroupées au sein des facteurs selon leur réactivité vis-à-vis du radical OH. Buzcu and Fraser (2006) ont également étudié l'influence de la photochimie sur les analyses PMF de COG mesurés dans l'agglomération de Houston (États-Unis). Ils ont alors appliqué le PMF à l'ensemble des données des COG puis uniquement aux données nocturnes. La comparaison des facteurs obtenus pour ces deux analyses met en évidence des facteurs identiques mais des contributions de source plus élevées pour les facteurs du PMF ne considérant que les données nocturnes. Finalement, la composition des facteurs et leur contribution aux émissions de COG peuvent être impactées par la photochimie en zone urbaine.

2.3. Les sources principales du carbone organique gazeux en zone urbaine

Dans ce paragraphe, il s'agira de présenter les sources majeures des COG en zone urbaine. Nous tâcherons de caractériser ces sources notamment selon leur nature, leur composition en COG, leur importance relative pour l'émission des COG. Pour cela, nous nous appuierons dans un premier temps sur l'inventaire d'AIRPARIF (2012). Réseau de surveillance de la qualité de l'air dans la région parisienne, AIRPARIF a mis en place un inventaire des émissions de polluants, incluant les COG, pour l'Île-de-France. L'inventaire d'AIRPARIF permettra ainsi d'identifier les sources de COG caractéristiques des zones urbaines. Les sources seront alors étudiées selon la composition en COG de leurs émissions à partir de la spéciation des sources de Passant (2002). Au regard de notre étude, il s'agit des travaux les plus exhaustifs, les plus récents et les plus pertinents ayant porté sur la composition en COG des émissions. Référence en terme de composition de sources, les résultats des travaux de Passant (2002) sont d'ailleurs utilisés en données d'entrée des modèles de chimie transport comme CHIMERE (Monteiro et al., 2005; Vautard et al., 2005). Finalement, l'étude de la spéciation de Passant (2002) permettra d'identifier les espèces les plus abondamment émises par les différentes sources de COG ; en d'autres termes, elle permettra d'identifier les composés traceurs de source.

Ainsi, selon AIRPARIF (2012), dix secteurs d'activités, dont neuf anthropiques, ont émis 92 kt de COG en Île-de-France en 2010. Le tableau 1 présente l'ensemble de ces secteurs ainsi que leurs émissions globales de COG pour l'année 2010. Les émissions de COG dans la région parisienne et en zone urbaine sont ainsi dominées par quatre secteurs : le trafic routier, le secteur résidentiel, l'industrie manufacturière et les émissions naturelles. La suite de cette section s'attachera alors à caractériser ces quatre secteurs dominants.

Tableau 1 : Types d'activités répertoriés dans l'inventaire AIRPARIF et leurs émissions de COG en 2010 (AIRPARIF, 2012)

	Type d'activité	Émissions (kt)
01	Production d'énergie	3,7
02	Industrie manufacturière	20,2
03	Chantiers et carrières	9,2
04	Traitements de déchets	0,05*
05	Secteur résidentiel	27,6
06	Trafic routier	14,7
07	Trafic ferroviaire et fluvial	0,05*
08	Plateformes aéroportuaires	0,9
09	Secteurs agricoles	0,9
10	Émissions naturelles	14,7

* : la somme des émissions des secteurs chantiers et carrières et trafic ferroviaire et fluvial est inférieure à 0,1 kt

2.3.1. Le trafic automobile

Le trafic automobile a émis 16% des COG mesurés en Île-de-France en 2010 (AIRPARIF, 2012). Huit activités différentes constituent ce secteur d'activité. Présentées à la figure 3, ces activités sont relatives à un type de véhicule conduit (voiture particulière *versus* bus *versus* deux roues) et/ou à un type de carburant utilisé (essence *versus* diesel) (AIRPARIF, 2012). Par ailleurs, les activités liées au trafic automobile peuvent être classées selon deux processus d'émissions de COG : la combustion et l'évaporation de carburant.

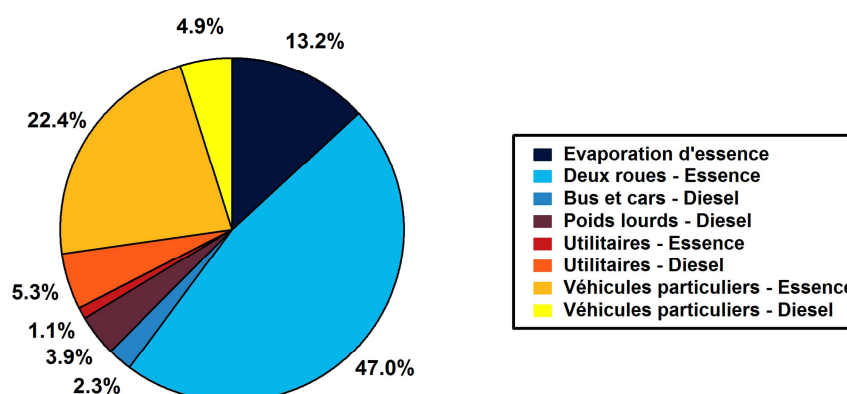


Figure 3 : Contribution relative de différentes activités aux émissions franciliennes de COG associées au secteur trafic routier pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012)

Idéalement, la combustion du carburant est complète et produit de l'eau H₂O et du dioxyde de carbone CO₂. Mais il faut que le mélange de carburant et d'oxygène, qui sont respectivement le combustible et le comburant, ainsi que leurs proportions soient optimaux. Seulement, la combustion de carburant est incomplète et aboutit à la production de COG. Le type de COG émis et leurs quantités varient d'un véhicule à l'autre, et ce sous l'influence de paramètres divers. C'est ainsi que différentes études se sont attachées à qualifier et quantifier le carbone organique gazeux émis à l'échappement de véhicules de marques et de motorisations différentes (Chan et al., 1995; Schmitz et al., 2000; Nelson et al., 2008), au cours des différentes phases de conduite (Siegl et al., 1999; Nelson et al., 2008; Tsai et al., 2012), roulant avec des carburants différents (Schauer et al., 1999a, 2002; Nelson et al., 2008). La nature du carburant joue effectivement un rôle majeur dans la composition en espèces gazeuses de l'échappement automobile. Le tableau 2 présente les compositions relatives massiques en COG des émissions à l'échappement de véhicules roulant à l'essence et au diesel (Passant, 2002). Les profils d'émissions des véhicules roulant à l'essence sont caractérisés par une prédominance des hydrocarbures. Les alcanes, alcènes, alcyne et composés aromatiques représentent ainsi 96% des COG émis par des véhicules roulant à l'essence, le toluène (11,0%) et l'éthylène (7,3%) étant les espèces les plus abondantes. L'importance des hydrocarbures est moindre en ce qui concerne les émissions par les voitures diesel. Ces composés représentent alors 68% des COG émis. Les émissions des composés aromatiques sont fortement réduites : les émissions de toluène sont 10 fois moins importantes que celles engendrées par des véhicules roulant à l'essence. En revanche, des composés lourds sont plus fortement émis. Les alcanes à la volatilité intermédiaire sont ainsi les composés les plus émis (17,2%) par ce type de véhicule. Les COG oxygénés sont par ailleurs plus abondamment émis par les véhicules diesel que par les véhicules essence. Alors que ces composés constituent les 32% restants des COG émis par l'utilisation du diesel, ce sont les espèces les plus volatiles qui sont le plus abondamment émises. Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde représentent ainsi plus de la moitié des COG oxygénés émis par les voitures diesel.

Tableau 2 : Extraits des profils d'émissions en COG de diverses sources du secteur trafic routier (% massique) (Passant, 2002). Seules les contributions des COG supérieures à 1% sont détaillées

Composé	Essence^a	Diesel^b	Évaporation^c
Éthane	3.2	<1	
Propane	<1	<1	1.0
Butane	5.2	<1	20.0
2-méthylpropane	1.6	<1	10.0
Pentane	2.2	<1	15.0
2-méthylbutane	6.8	<1	25.0
Hexane	1.6	nd	15.0
Heptane	<1	<1	2.0
2-méthylhexane	1.5	<1	nd
3-méthylhexane	1.1	<1	nd
Décane	<1	1.2	nd
Alcanes >C13	1.5	17.9	nd
Acétylène	2.8	2.3	nd
Ethylène	7.3	11.0	nd
Propène	3.8	3.6	nd
2-butène	1.4	<1	2.0
1-butène	<1	nd	1.0
2-méthylpropène	2.2	1.1	nd
1,3-butadiène	<1	<1	1.5
2-pentène	<1	nd	3.0
1-pentène	<1	nd	2.0
1,3-hexadiène	nd	nd	nd
Benzène	5.6	2.0	1.0
Toluène	11.0	<1	1.0
Éthylbenzène	1.9	<1	nd
m-xylène	3.1	<1	<1
p-xylène	2.4	<1	<1
Styrène	1.0	<1	nd
o-xylène	2.3	<1	nd
1,3,5-triméthylbenzène	1.4	<1	nd
1,2,4-triméthylbenzène	4.2	<1	nd
HC aromatiques C9	4.2	<1	nd
HC aromatiques C10	3.1	nd	nd
HC aromatiques >C13	3.5	13.4	nd
Formaldéhyde	1.7	12.0	nd
Acétaldéhyde	<1	6.5	nd
1-propanal	<1	1.8	nd
2-méthylpropanal	nd	2.1	nd
Acroléine	<1	3.6	nd
Crotonaldéhyde	<1	1.1	nd
Acétone	<1	2.9	nd
2-butanone	<1	1.2	nd

a : profil n°109 "Road transport petrol, catalysts" ; b : profil n°110 "Road transport, diesel, light duty" ;

c : profil n°113 "Road transport, petrol, evaporative" ; nd : non détecté

Le second processus lié aux émissions de COG par le trafic automobile est l'évaporation de carburant. Trois types d'évaporation peuvent être distingués (Hansen and Palmgren, 1996; McLaren et al., 1996; Kirchstetter et al., 1999) :

- celles se produisant lorsque le moteur d'un véhicule à l'arrêt est froid ; la quantité de COG émise suite à de telles fuites du réservoir dépend alors de la température ambiante ;
- les évaporations dues à une température élevée du moteur d'un véhicule en circulation ;
- celles se produisant pour un véhicule stationnant après avoir circulé, la température du moteur reste en effet élevée quelques temps après l'utilisation du véhicule.

Le profil de source des émissions de COG par évaporation (Passant, 2002) a également été reporté au tableau 2. Les espèces les plus volatiles sont ainsi émises par cette source. Les alcanes C₄-C₅ représentent à eux seuls 70% des COG émis par évaporation de carburant.

L'évolution temporelle des émissions de COG par les activités du trafic routier dépend de la fréquence d'utilisation des véhicules. Le profil journalier des émissions de COG par ces activités, illustré à la figure 4, présente ainsi les maxima d'émissions entre 08h et 10h, et entre 17h et 20h, c'est-à-dire aux heures de pointe. Notons que pour les émissions de COG par évaporation, celles-ci seront également sensibles aux températures ambiantes. Sur l'année, elles seront donc plus importantes l'été.

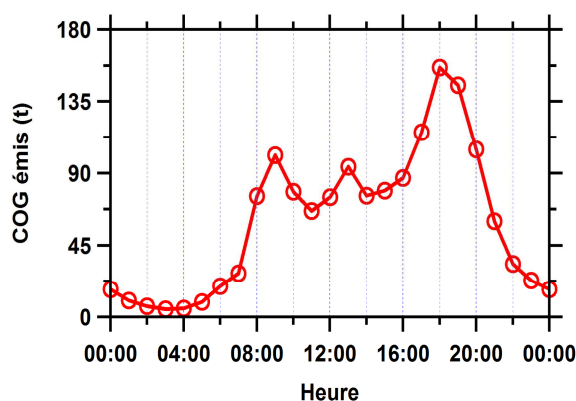


Figure 4 : Profil journalier des émissions totales des COG (en tonnes) par le trafic automobile (combustion et évaporation de carburant) pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012)

2.3.2. Le secteur résidentiel

En 2010, 30% des COG ont été émis par six activités en lien avec le secteur résidentiel en Île-de-France (AIRPARIF, 2012). La figure 5 présente ces différentes activités, mais aussi leur contribution aux émissions de COG en 2010 (AIRPARIF, 2012). L'utilisation domestique de solvants domine les émissions de COG au sein de ce secteur. La variété de solvants utilisés à des fins ménagers est très importante : eau de javel, désodorisants, nettoyeurs pour le sol font partie de ces nombreux produits utilisés dans les foyers. Leurs compositions étant différentes, les COG émis varient d'un produit à l'autre, et il est alors difficile de présenter un profil de source d'émissions spécifique à cette activité. D'ailleurs, en caractérisant les vapeurs de 21 types de produit d'entretien, Kwon et al. (2007) ont identifié des COV différents lors de l'analyse d'un même type de produit provenant de fabricants différents. Malgré cela, certains COG se sont distingués par leur mesure fréquente dans les vapeurs des 59 produits d'entretien étudiés. Le limonène est ainsi le composé le plus fréquemment mesuré, puisqu'il a été retrouvé dans 44% des produits analysés. L'éthanol (31%), l'acétone (19%), l' α -pinène (19%), les m,p,o-xylènes (19%), le décane (17%), le toluène (17%), le β -myrcène (12%), l'éthylbenzène (10%) et l'hexane (10%) sont enfin les espèces les plus fréquemment mesurées.

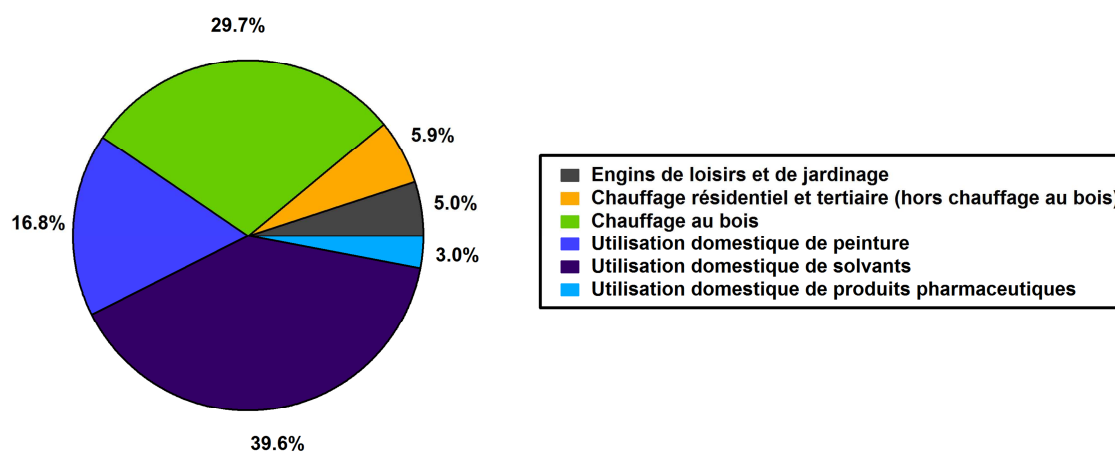


Figure 5 : Contribution relative de différentes activités aux émissions franciliennes de COG associées au secteur résidentiel pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012)

Le chauffage résidentiel constitue la seconde activité émettrice de COG dans ce secteur. Comme l'indique la figure 5, il existe différents types de chauffage, aux émissions de COG plus ou moins importantes. En plus d'une influence sur les quantités de COG émises, le type de chauffage a une influence sur la composition en COG des émissions. Le tableau 3 présente les compositions

relatives des émissions de COG liées à trois types de chauffage : le chauffage au bois, celui au gaz et enfin celui au fioul (Passant, 2002). Quel que soit le combustible utilisé, les émissions de COG par le chauffage résidentiel sont dominées par des espèces très volatiles, à savoir l'éthanol et l'éthylène pour le chauffage au bois, les alcanes C₄-C₅ et le formaldéhyde pour le chauffage au gaz, l'éthylène et le propanal pour le chauffage au fioul. Le chauffage au bois est la seule des trois sources à émettre des composés à la volatilité moins importante. Des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont effectivement émis. Le naphthalène et l'acénaphthylène, caractérisés par une volatilité intermédiaire (Chan et al., 2009; Hodzic et al., 2010; Pye and Seinfeld, 2010), sont les HAP les plus abondamment émis par cette source. La source chauffage au bois se distingue par ailleurs par des émissions importantes de benzène. Si l'ensemble des activités présentent des émissions importantes de composés oxygénés, c'est véritablement le chauffage au fioul qui émet le plus ces espèces. Ainsi, 50% (en masse) des COG émis par le brûlage de fioul sont oxygénés, alors que 20% des composés émis restent inconnus.

L'intensité des émissions de COG par la source chauffage domestique connaît de fortes variations temporelles. La figure 6 présente l'évolution, au cours d'une année et au cours d'une journée, des émissions de COG par l'activité chauffage résidentiel (AIRPARIF, 2012). Dans un premier temps, les quantités de COV émises par le chauffage apparaissent dépendantes des saisons. Les faibles températures hivernales étant propices à une utilisation accrue du chauffage résidentiel, il n'est pas étonnant d'observer les plus fortes quantités émises en cette saison. Dans un second temps, le chauffage résidentiel présente un profil journalier de ses émissions de COG caractérisé par des émissions au plus bas la nuit (entre 00h et 06h). Celles-ci augmentent alors rapidement dès 06h, soit lorsque les individus commencent à se lever, pour atteindre un maximum à 10h. En quelques heures, les émissions sont multipliées par un facteur 3,5. Par la suite, elles diminuent légèrement en milieu de journée avant d'augmenter à nouveau et d'atteindre un maximum à 19h, alors que la journée de travail des individus s'achève et qu'ils rentrent dans leur foyer. Le profil journalier des émissions de COG par le chauffage domestique est donc grandement régi par le rythme de vie des individus.

Tableau 3 : Composition relative en COG (% massique) des émissions liées au chauffage domestique en fonction du type de combustible (Passant, 2002)

	Combustion de bois ^a	Combustion de gaz ^b	Combustion de fioul ^c
Éthane	8,1	nd	nd
Propane	2,1	9,0	nd
Butane	nd	20,0	nd
i-butane	0,1	nd	nd
Pentane	nd	14,0	nd
i-pentane	nd	21,0	nd
Hexane	nd	2,0	nd
Cyclohexane	nd	2,0	nd
1-butène	0,8	nd	nd
Éthylène	25,6	nd	10,0
Propylène	3,1	nd	nd
Acétylène	nd	nd	5,0
Benzène	29,5	9,0	5,0
Toluène	nd	5,0	2,0
m,p,o-xylènes	nd	nd	1,0
Naphtalène	1,7	nd	nd
Acénaphylène	1,5	nd	nd
Acénaphène	0,1	nd	nd
Fluorène	0,2	nd	nd
Anthracène	0,1	nd	nd
phénanthrène	0,5	nd	nd
Formaldéhyde	nd	18,0	nd
Propanal	nd	nd	20,0
Éthanol	25,7	nd	nd
Inconnu	1,1	-	20,0
Composés aromatiques non différenciés	-	-	2,0
Hydrocarbures non différenciés	-	-	5,0
Alcools non différenciés	-	-	20,0
Cétones non différenciés	-	-	10,0

a: profil n°125 "Domestic wood combustion"; b: profil n°36 "Domestic combustion of gas"; c: profil n°38 "Domestic combustion of oil"; nd : non détecté

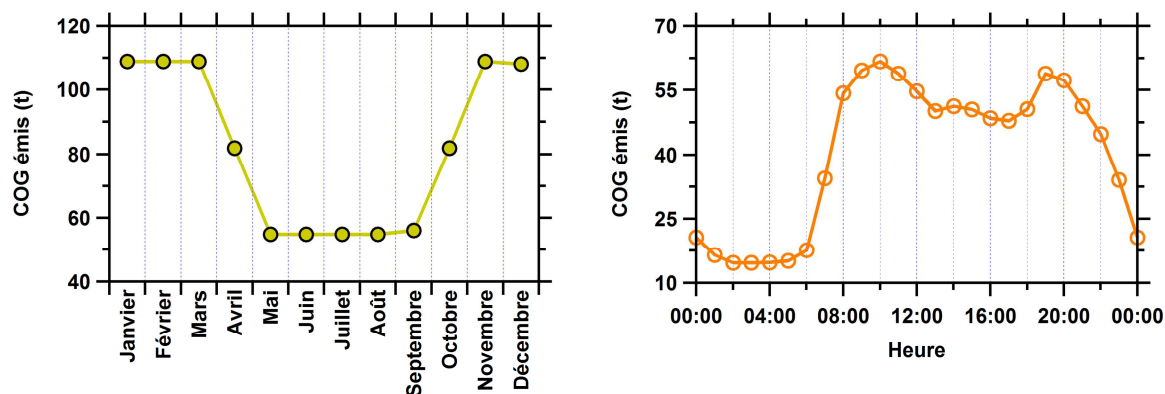


Figure 6 : Profil annuel (gauche) et profil journalier (droite) des émissions totales de COG (en tonnes) par la source chauffage résidentiel pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012)

2.3.3. Le secteur industriel

Le secteur industriel est composé de nombreuses activités, comme l'illustre la figure 7 (AIRPARIF, 2012), qui sont par ailleurs très diverses. En effet, les activités utilisent des matières premières différentes, mettent en œuvre des procédés de fabrication ou de transformation divers pour obtenir des produits finis particuliers. Dès lors, on comprend que les COG émis vont grandement varier d'une activité à une autre. Des profils d'émissions de quelques activités liées au secteur industriel sont présentés, en exemple, au tableau 4 (Passant, 2002). Comme celles relatives au secteur résidentiel, la combustion industrielle au gaz est caractérisée par des émissions importantes d'hydrocarbures. Plus de 80% des COG émis par cette source sont des hydrocarbures (tableau 4). Les activités liées à la production de produits chimiques présentent des profils d'émissions plus hétérogènes. Les principaux hydrocarbures ne représentent plus que la moitié des émissions des COG, 41,4% et 50,2% respectivement pour l'industrie chimique et pour la production de peinture ; 31,2% et 22,9% des COG émis par chacune de ces activités sont des espèces oxygénées (tableau 4). Enfin, la production de pain est remarquable par l'importance d'une espèce oxygénée, l'éthanol, qui représente 95% des émissions des COG par cette activité.

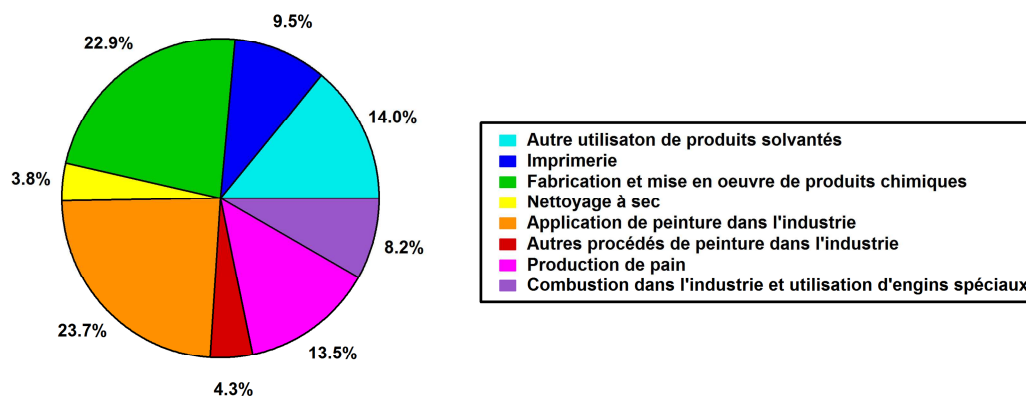


Figure 7 : Contribution relative de différentes activités aux émissions franciliennes de COG associées au secteur industriel pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012)

Tableau 4 : Extraits des profils d'émissions en COG de diverses activités du secteur industriel (% massique) (Passant, 2002). Seules les contributions des COG supérieures à 1% sont détaillées

Composé	Industrie chimique^a	Production de peinture^b	Préparation de pain^c	Combustion industrielle au gaz^d
Éthane	1,1	nd	nd	nd
Propane	4,3	nd	nd	9,1
Butane	2,7	nd	nd	20,5
Pentane	1,4	nd	nd	25,0
2-méthylbutane	<1	nd	nd	8,4
Hexane	3,9	<1	nd	1,1
Cyclohexane	3,3	<1	nd	2,3
Éthylène	9,9	nd	nd	nd
Propène	9,5	nd	nd	nd
Benzène	<1	nd	nd	9,1
Toluène	1,5	15,1	nd	4,5
Éthylbenzène	1,0	3,1	nd	nd
m-xylène	2,8	8,3	nd	nd
p-xylène	<1	2,0	nd	nd
o-xylène	<1	1,9	nd	nd
Styrène	<1	3,8	nd	nd
1,3,5-triméthylbenzène	<1	1,4	nd	nd
1,2,4-triméthylbenzène	<1	5,4	nd	nd
1,2,3-triméthylbenzène	<1	1,4	nd	nd
éthyl diméthylbenzène	nd	2,0	nd	nd
Méthyléthylbenzène	nd	4,7	nd	nd
HC aromatiques non identifiés	-	1,1	-	-
Chlorométhane	2,1	nd	nd	nd
Chloroéthane	3,8	nd	nd	nd
Dichlorométhane	2,3	nd	nd	nd
Formaldéhyde	<1	nd	nd	18,2
Acétaldéhyde	<1	nd	2,5	nd
Acétone	6,0	2,4	nd	nd
2-butanone	<1	2,6	nd	nd
4-méthyl-4-hydroxy-2-pentanone	nd	3,0	nd	nd
Méthanol	1,9	nd	nd	nd
Éthanol	1,1	nd	95,0	nd
2-propanol	1,4	nd	nd	nd
1-butanol	<1	3,0	nd	nd
2-butanol	<1	3,0	nd	nd
éthylène glycol	1,9	nd	nd	nd
2-méthyl-1-propanol	<1	3,0	nd	nd
1-méthoxy-2-propanol	nd	1,1	nd	nd
Alcools non identifiés	-	-	2,5	-
2-butoxyéthanol	<1	1,1	nd	nd
Acétate de méthyle	13,0	nd	nd	nd
Acétate d'éthyle	<1	1,9	nd	nd
Acétate de butyle	<1	1,7	nd	nd
Acide acétique	1,8	nd	nd	nd
Composés non identifiés	4,1	-	-	-

a : profil n°15 "Chemical industry" ; b : profil n°51 "Paint :general industry" ; c : profil n°19 "Bread baking" ; d : profil n°35

"Industrial combustion of gas" ; nd : non détecté.

Pour ce qui est de leurs variations temporelles, les émissions de COG par le secteur industrie manufacturière dépendent des rythmes de travail. Ainsi, à l'échelle de la journée, elles sont minimales la nuit, à l'échelle de la semaine elles sont les plus faibles le weekend, et à l'échelle de l'année, elles sont moins intenses en été, lors des congés.

2.3.4. Les émissions naturelles

Alors qu'elles représentent 90% des émissions globales de COG dans l'atmosphère (Guenther et al., 1995; Goldstein and Galbally, 2007), les émissions naturelles de COG en Île-de-France en 2010 s'élèvent à 16% des COG totaux émis (AIRPARIF, 2012). Les émissions par les sources naturelles sont donc aussi importantes que celles du secteur trafic routier dans la région parisienne. La forte contribution des sources naturelles aux émissions de COG semble être particulière à Paris et sa région, les sources naturelles émettant 8,7% et 6,1% des COG dans les grands centres urbains respectivement de Londres (Royaume-Uni) et de Mexico (Mexique) (Greater London Authority, 2008; Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, 2010) Différentes sources naturelles sont connues pour émettre des COG, parmi lesquelles les bois et les forêts, les buissons, les cultures et les océans (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). À l'échelle globale, les forêts et les bois constituent la source majeure de COG naturels ; leurs émissions représentent 70% (en masse) des COG naturels (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). D'après l'Inventaire Forestier National (IFN), la région Île-de-France est caractérisée par un taux de boisement de 22%, les forêts s'étendant sur 269 000 ha (IFN, 2010). Illustrée à la figure 8, la carte d'occupation du sol en Île-de-France par les différents types de végétation (IFN, 2010) indique qu'il s'agit du type de couvert végétal le plus important dans la région après le type "autre végétation", correspondant aux surfaces agricoles (IFN, 2010). Les forêts de Fontainebleau et de Rambouillet, respectivement situées au sud et au sud-ouest de la région, sont les forêts les plus importantes en Île-de-France, avec des superficies respectives de 25 000 ha et 22 000 ha. Selon Derognat et al. (2003), les émissions franciliennes d'isoprène, le COG biogénique le plus abondant à l'échelle globale (Guenther et al., 1995), sont fortement liées aux flux provenant de ces forêts. Chacune de ces forêts sont constituées d'un mélange d'essences d'arbre, dont la plus importante est le chêne : 45% et 51% du volume de bois des forêts respectivement de Fontainebleau (ONF, 2010) et de Rambouillet (Préfecture des Yvelines, 2007) sont des essences de chênes. Les essences de chêne sont tout aussi importantes à l'échelle régionale (45% du volume de bois) (IFN, 2010). Le volume des conifères est quant à lui bien plus faible, puisqu'il représente tout juste 7% du volume de bois régional (IFN, 2010).

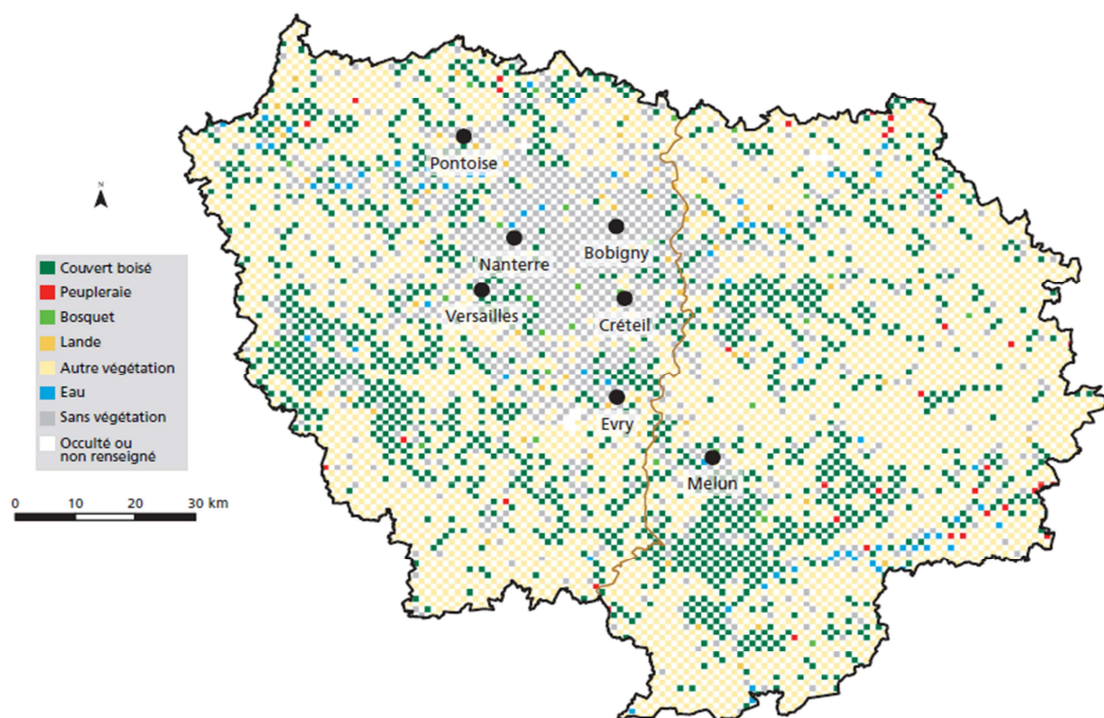


Figure 8 : Occupation du sol en Île-de-France selon le type de végétation (IFN, 2010)

Les composés émis par les sources naturelles sont de natures diverses. L'isoprène est le principal COG naturel. Plus de la moitié des émissions globales de COG naturels sont des émissions d'isoprène (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Dès lors, il est souvent utilisé comme traceur de sources biogéniques (Von Schneidmesser et al., 2011). Les monoterpènes sont eux aussi fortement associés aux émissions biogéniques, 99% de leurs émissions étant assurées par la végétation (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Ensemble, l'isoprène et les monoterpènes représentent 55% des COG naturels émis à l'échelle globale (Guenther et al., 1995). Parmi les 45% de COG naturels restants, on retrouve des composés oxygénés, et notamment des aldéhydes et des cétones (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Les composés carbonylés émis par la végétation en phase gazeuse sont aussi bien des espèces très volatiles, comme le formaldéhyde ou l'acétone, que des espèces aux masses molaires plus importantes, telles que l'hexanal ou le décanal (Kesselmeier and Staudt, 1999; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Matsunaga et al., 2003; Wildt et al., 2003). Lorsqu'Hellén et al (2004) ont mesuré des composés carbonylés, pouvant posséder jusqu'à 12 atomes de carbone, dans la forêt finlandaise de Hyytiälä, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ont présenté les concentrations journalières moyennes les plus importantes, soit respectivement 478 ng.m^{-3} et 357 ng.m^{-3} . De tous les autres aldéhydes, les concentrations moyennes journalières les plus importantes ont ensuite été observées pour le décanal (88 ng.m^{-3}) et l'octanal (82 ng.m^{-3}). L'analyse des observations a permis à Hellén et al (2004) de conclure sur une origine biogénique de ces deux aldéhydes.

Les émissions de COG par les plantes surviennent lorsque ces dernières sont agressées. En effet, il s'agit pour elles d'un moyen de défense et de protection contre les insectes et nuisibles (Schütz et al., 1997; Paré and Tumlinson, 1999), contre des conditions environnementales extrêmes, telles que des concentrations importantes d'ozone, des températures et/ou une intensité lumineuse élevées (Heiden et al., 1999; Kesselmeier and Staudt, 1999; Wildt et al., 2003). Dans l'ensemble, l'intensité des émissions de COG biogéniques va dépendre de nombreux facteurs, parmi lesquels les variations du couvert végétal, c'est-à-dire le type de variation et sa densité, l'humidité du sol et la température ambiante (Monks et al., 2009). La corrélation entre la température et les émissions de COG biogéniques a fait l'objet de nombreuses études par le passé (Owen et al., 1997; Seinfeld and Pandis, 1998; Karl et al., 2003). Il a ainsi été démontré que les émissions dépendaient fortement de la température ambiante (figure 9), et ce pour l'ensemble des composés biogéniques. Les émissions d'isoprène présentent en plus la particularité d'être dépendantes du rayonnement solaire, contrairement à celles d'autres espèces biogéniques (figure 9). L'intensité lumineuse aura beaucoup moins de conséquences sur les émissions d'autres espèces (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Dès lors, parce que l'isoprène est le principal COV émis par l'ensemble des sources biogéniques, il attribue aux émissions biogéniques des variations saisonnière et journalière importantes, la première étant caractérisée par des concentrations maximales l'été et quasi nulles l'hiver, la seconde par un maximum d'émissions en milieu de journée.

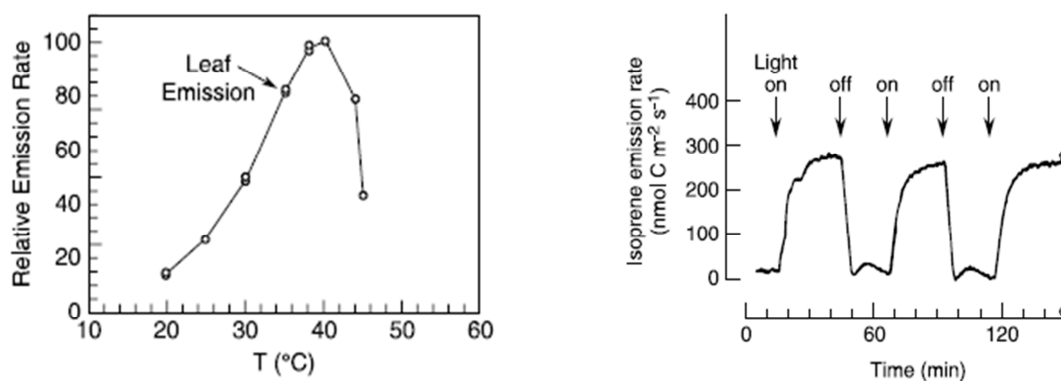


Figure 9 : Paramètres influençant l'émission d'isoprène : la température ambiante (à gauche) et le rayonnement solaire (à droite) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)

2.3.5. Bilan des sources des COG

Au cours de l'étude des différents profils, certains COG ont été associés à de nombreuses sources. Le toluène, par exemple, peut être émis en quantité importante par les sources automobiles (tableau 2), le chauffage résidentiel (tableau 3) ou même lors de la production de peinture (tableau 4). Si le toluène est émis par des sources de type anthropique primaire, certains composés sont associés à des sources bien plus diverses. C'est le cas des espèces oxygénées. Les sources d'émissions du formaldéhyde, par exemple, sont d'une part anthropiques, les sources de toluène précédemment citées émettent ce COG oxygéné, et d'autre part biogéniques (Kesselmeier and Staudt, 1999; Villanueva-Fierro et al., 2004; Seco et al., 2007).

Si pour certaines espèces l'identification des sources en un lieu est rendue difficile par la multiplicité et la diversité de leurs sources d'émissions, pour d'autres la difficulté vient de la connaissance limitée de leurs sources. En effet, d'une manière générale, la fraction volatile des différentes familles chimiques est aujourd'hui très bien renseignée, au contraire des autres fractions. Alors que Schauer et al. (1999b) relevaient la méconnaissance des sources urbaines des n-aldéhydes à masse molaire élevée, leur mesure et leur étude restent peu fréquentes en milieu urbain. Un tel constat peut être fait pour des les n-alcanes à la volatilité intermédiaire. Ces espèces anthropiques sont peu mesurées en phase gazeuse dans les zones urbaines. Pourtant, avec l'identification des sources potentielles des COG, l'étude de leur devenir permettra d'améliorer les connaissances quant aux processus impactant les COG, c'est-à-dire leurs déterminants.

3. Le devenir des composés organiques gazeux

Une fois émis dans l'atmosphère, les composés organiques gazeux peuvent être soumis à des processus dynamiques ou chimiques. Une variation de leurs concentrations peut alors être entraînée par les premiers processus, tandis qu'elle pourra être couplée à une modification de ses propriétés physico-chimiques pour les seconds.

3.1. Les processus dynamiques

3.1.1. La diffusion verticale

Premier processus dynamique pouvant impacter les concentrations des polluants de manière générale, la diffusion verticale est liée aux modifications de la couche limite atmosphérique, ou CLA. La CLA est une sous-couche de la troposphère qui est située au voisinage de la surface terrestre, dont la proximité est à l'origine des modifications physiques et chimiques de cette sous-couche (Delmas et

al., 2005). L'épaisseur de celle-ci peut atteindre 2 km, et évolue en fonction de mouvements turbulents. Les reliefs liés à la topographie, aux immeubles ou à la végétation représentent des obstacles favorisant la génération de tourbillons, et donc la turbulence. Les turbulences peuvent également être engendrées par des influences thermiques dues à des différences locales d'échauffement comme la chaleur dégagée par une ville ou les effets de brise de mer ou de terre. Le réchauffement des masses d'air en contact avec le sol entraîne alors leur remontée, et donc des turbulences. Finalement, l'origine des turbulences est mécanique mais également thermique. Le schéma de l'évolution journalière de la CLA, qui est présenté à la figure 10, permet d'observer le lien fort entre la température de la surface terrestre et la hauteur de la CLA. En effet, la nuit, alors que la surface de la terre est plus froide que l'atmosphère, les masses d'air qui se trouvent à son contact sont stables, ne provoquant que peu de turbulence. Une épaisseur de quelques dizaines à quelques centaines de mètres caractérise alors la CLA. Les composés émis à la surface de la terre se trouvent confinés dans un petit volume, leur dispersion est faible et par conséquent leur teneur peut être importante la nuit. Au cours de la journée, la surface de la terre est réchauffée par le soleil ; sa température est alors plus élevée que celle de l'atmosphère. Cette fois-ci, les masses d'air chauffées à son contact vont remonter, entraînant une dilatation de la CLA. Ainsi, le jour, les polluants atmosphériques se trouvent dilués dans un volume bien plus important. S'ils présentent de fortes intensités, les mouvements convectifs ascendants peuvent par ailleurs entraîner les polluants depuis la CLA, où ils sont directement émis, vers la troposphère libre. Les processus verticaux permettent finalement un mélange voire même une dilution des composés. Leur transport, quant à lui, est assuré par les processus horizontaux.

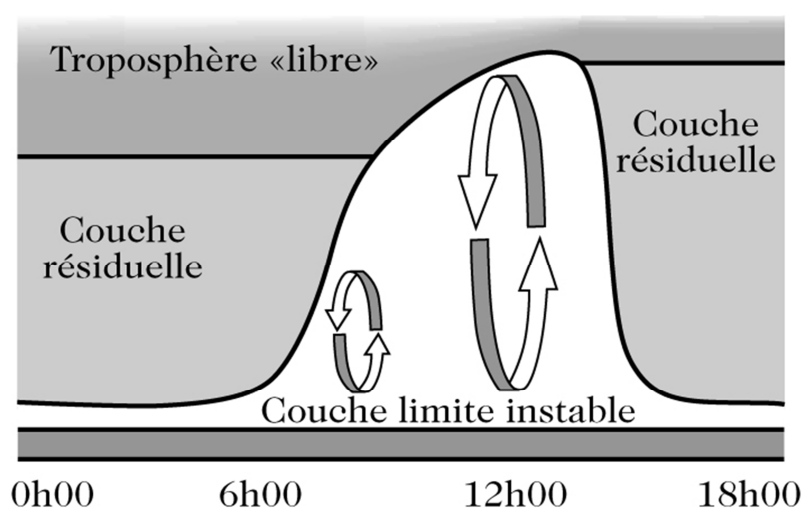


Figure 10 : Schéma de l'évolution temporelle journalière typique de la couche limite (Delmas et al., 2005)

3.1.2. Le transport horizontal : de l'échelle locale à l'échelle synoptique

Le transport horizontal permet de déplacer les polluants sur différentes distances, allant de l'échelle locale à l'échelle planétaire. Le vent est l'élément essentiel à tout transport de matière. Alors qu'il est le résultat d'un gradient de pression atmosphérique entre deux points, l'origine et plus encore la vitesse du vent vont déterminer l'importance des processus de transport, et donc de dispersion, des polluants. La pression atmosphérique, au même titre que la température, joue donc un rôle primordial dans la dispersion des polluants, puisqu'elle conditionne à la fois le transport horizontal et le transport vertical.

Les polluants peuvent être transportés sur différentes échelles de distance. On parle de méso-échelle lorsque les polluants sont transportés sur des centaines de kilomètres (Seinfeld and Pandis, 1998). Si les distances parcourues sont comprises entre quelques centaines et quelques milliers de kilomètres, alors le transport est effectué sur l'échelle synoptique ; au-delà de 5.10^3 km, il sera associé à l'échelle globale (Seinfeld and Pandis, 1998). La figure 11 présente de façon schématique l'un des phénomènes de transport dit de longue-distance de polluants, le transport intercontinental (MetEd, 2012). Le transport intercontinental des polluants peut avoir lieu dans la CLA mais également dans la troposphère libre. Pouvant durer de 3 à 30 jours (Stohl et al., 2002), le transport intercontinental permet à l'Amérique du Nord de recevoir des masses d'air d'Asie (Bertschi et al., 2004; de Gouw et al., 2004; Barletta et al., 2009), l'Europe celles d'Amérique du Nord (Evans et al., 2000; Real et al., 2010; Cain et al., 2012), l'Afrique et l'Asie du Nord, allant de la Turquie à la Russie, les masses d'air européennes (Pochanart et al., 2003; Kindap et al., 2006; Im et al., 2013). Cependant, selon le chemin suivi, la distance parcourue par les masses d'air diffèrera quelque peu. Ainsi, une masse d'air partant d'Amérique du Nord et se déplaçant dans la CLA atteindra l'Europe de l'ouest, alors que son déplacement dans la troposphère libre pourra la mener jusqu'au centre de la Russie (Stohl and Eckhardt, 2004).

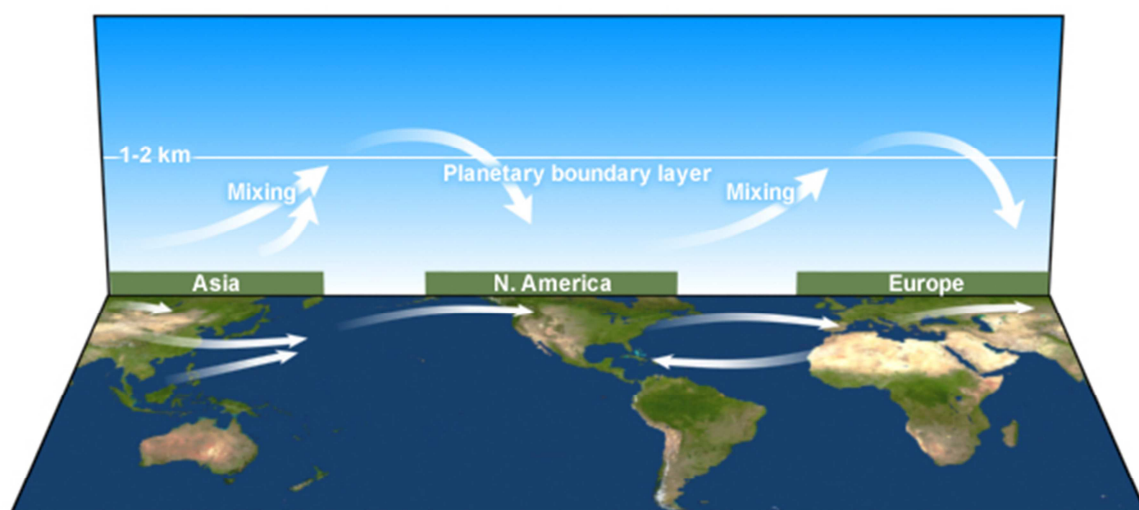


Figure 11 : Schématisation du transport à longue distance intercontinental pour l'hémisphère nord (MetEd, 2012)

Le transport à longue distance de polluants atmosphériques implique leur conservation dans la masse d'air le temps du voyage. Ainsi, les espèces mesurées dans une masse d'air après son transport est soit une espèce ayant subi peu de pertes par dépôt ou par chimie, soit une espèce secondaire formée dans la masse d'air suite à la dégradation d'une autre espèce. Finalement, la concentration d'une espèce en un lieu est à la fois dépendante de ses émissions, de son transport et de sa réactivité.

3.2. Les processus chimiques

Outre des interactions dynamiques avec l'atmosphère, les espèces gazeuses connaissent des interactions physico-chimiques avec celle-ci. L'émission des espèces est suivie de leur oxydation, l'atmosphère étant un milieu oxydant. Des modifications des propriétés des espèces gazeuses sont alors observées, et la capacité oxydante de l'atmosphère s'en trouve changée. L'ampleur de ces modifications est inhérente, notamment, aux caractéristiques réactionnelles des composés.

3.2.1. Temps de vie atmosphérique des COG

L'oxydation d'une espèce gazeuse se produit lorsque celle-ci réagit avec au moins l'un des trois oxydants atmosphériques majeurs : l'ozone O₃, le radical hydroxyle OH et le radical nitrate NO₃. Chaque réaction d'oxydation sera unique, caractérisée par la réactivité de l'espèce gazeuse vis-à-vis d'un oxydant. De cette capacité à réagir dépend finalement le temps de vie atmosphérique de l'espèce gazeuse, temps τ au bout duquel la quantité initiale de composé est divisée par e=2,718. Pour la réaction d'oxydation d'un COG donné suivant l'équation (8) :



le temps de vie $\tau_{COG,ox}$ est obtenu par la relation suivante (équation (9)) :

$$\tau_{COG,ox} = \frac{1}{k_{COG,ox} \times [oxydant]} \quad (9)$$

avec $k_{COG,ox}$ la constante de vitesse associée à la réaction entre l'oxydant et le COG donnés et [oxydant] la concentration en oxydant, exprimées respectivement en cm³.molécule⁻¹.s⁻¹ et en molécule.cm⁻³.

Le tableau 5 regroupe les constantes de vitesse de quelques composés gazeux, de familles d'espèces différentes, lors de leurs réactions avec l'ozone et les radicaux nitrate et hydroxyle. En appliquant l'équation (9), leur temps de vie au sein de la troposphère a par ailleurs été déterminé en considérant des concentrations en oxydant (Atkinson and Arey, 2003) :

[OH] = 2.10⁶ molécule.cm⁻³ concentration moyenne diurne (sur 12h),

[NO₃] = 5.10⁸ molécule.cm⁻³ concentration moyenne nocturne (sur 12h) et

[O₃] = 7.10¹¹ molécule.cm⁻³ concentration moyenne journalière (sur 24h).

Chapitre I : Les Composés Organiques Gazeux en atmosphère urbaine : composition, origine et impacts

Tableau 5 : Constantes cinétiques ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et temps de vie de COG avec les oxydants OH, NO_3 et O_3 (Atkinson and Arey, 2003)

Composé	$10^{12} k_{\text{OH}}$	τ_{OH}	$10^{16} k_{\text{NO}_3}$	τ_{NO_3}	$10^{17} k_{\text{O}_3}$	τ_{O_3}
Éthane	0,248	47 j	< 0,1	> 13 ans	< $1 \cdot 10^{-6}$	> 4500 ans
Propane	1,09	11 j	< 0,7	> 1,8 ans	< $1 \cdot 10^{-6}$	> 4500 ans
n-butane	2,36	4,9 j	0,459	2,8 ans	< $1 \cdot 10^{-6}$	> 4500 ans
n-nonane	9,7	1,2 j	2,3	201 j	< $1 \cdot 10^{-6}$	> 4500 ans
n-dodécane	13,2	0,9 j	nd	nd	< $1 \cdot 10^{-6}$	> 4500 ans
Éthène	8,52	1,4 j	2,05	226 j	0,159	10 j
Propène	26,3	5,3 h	94,9	4,9 j	1,01	1,6 j
Pent-1-ène	31,4	4,4 h	150	3,1 j	1,06	1,6 j
Isoprène	100	1,5 h	$7 \cdot 10^3$	48 min	1,27	1,3 j
α -pinène	52,3	2,7 h	$61,6 \cdot 10^3$	5,4 min	8,4	4,7 h
β -pinène	74,3	1,9 h	$25,1 \cdot 10^3$	13 min	1,5	1,1 j
Benzène	1,22	9,5 j	< 0,3	> 4,2 ans	< $1 \cdot 10^{-3}$	> 4,5 ans
Toluène	5,63	2,1 j	0,7	1,8 ans	< $1 \cdot 10^{-3}$	> 4,5 ans
m,xylène	23,1	0,5 j	4,1	178 j	< $1 \cdot 10^{-3}$	> 4,5 ans
1,2,3-triméthylbenzaldéhyde	32,7	4,2 h	19	24 j	< $1 \cdot 10^{-3}$	> 4,5 ans
Acétylène	0,9	13 j	* 1	1,3 ans	* $1 \cdot 10^{-3}$	> 4,5 ans
Formaldéhyde	9,37	1,2 j	5,6	83 j	< $1 \cdot 10^{-3}$	> 4500 ans
Acétaldéhyde	15	0,8 j	27	17 j	< $1 \cdot 10^{-3}$	> 4500 ans
Heptanal	30	4,6 h	190	2,4 j	< $1 \cdot 10^{-3}$	> 4500 ans
Méthylvinylcétone	20	0,6 j	< 6	> 77 j	0,52	3,2 j
Méthacroléine	29	4,8 h	34	13 j	0,12	14 j
Acétone	0,17	68 j	< 0,3	> 4,2 an	< $1 \cdot 10^{-3}$	> 4 500 an

* : Atkinson et al. (2001). j : jours ; h : heures ; min : minutes ; nd : non déterminé

L'arrachement d'un atome d'hydrogène des espèces gazeuses est commun à une oxydation amorcée par le radical hydroxyle ou nitrate. Seulement, les réactions des COG avec OH sont uniquement diurnes, au contraire de celles avec le radical nitrate qui sont nocturnes. Le radical OH étant formé par photolyse, ses concentrations sont négligeables la nuit, au moment où celles de NO_3 sont maximales. Le jour, NO_3 est photolysé ou il réagit rapidement avec le monoxyde d'azote, NO ; NO_3 ne peut s'accumuler uniquement la nuit (Atkinson, 2000; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Les réactions avec le radical hydroxyle sont néanmoins bien plus rapides, faisant de lui le principal oxydant atmosphérique. De toutes les familles de composés, la famille des alcanes se distingue par des temps de vie longs, les alcanes légers réagissant le plus lentement avec OH. Leur très faible réactivité vis-à-vis de l'ozone et du radical nitrate est également remarquable. Si NO_3 réagit très lentement avec les alcanes, il en est de même avec les composés aromatiques. L'oxydation par NO_3 est importante surtout pour les alcènes, et notamment les composés terpéniques. Les temps de vie de ces dernières

espèces sont effectivement très courts (tableau 5), celui de l' α -terpinène étant par exemple de l'ordre de la seconde (Atkinson and Arey, 2003). Mais d'une manière générale, ces deux familles de composés réagissent très vite avec les oxydants atmosphériques, ce qui inclut l'ozone dont la faible réactivité avec les autres COG est remarquable. Cette voie de dégradation apparaît alors minoritaire par comparaison aux autres oxydants et ce, malgré une concentration atmosphérique plus importante.

D'une manière générale, plus un composé est léger, plus son temps de vie dans l'atmosphère est important. L'éthane, l'éthène, le benzène et le formaldéhyde ont ainsi des vitesses de réaction plus lentes que d'autres composés de leur famille. Ces différences sont d'ailleurs plus importantes lorsque l'on compare les temps de vie des composés suite à leur réaction avec NO_3 . La cétone à chaîne la plus courte, l'acétone, présente également un temps de vie atmosphérique élevé.

Parce qu'ils ne réagissent que très peu avec les oxydants majeurs de l'atmosphère, les alcanes à masse molaire faible, tels que le propane ou le butane, peuvent alors être considérés comme "passifs", par comparaison aux autres composés. Étant stables, ils s'accumulent dans l'atmosphère et présentent par conséquent des niveaux de fond élevés.

3.2.2. Les produits d'oxydation

La variété des espèces gazeuses et des oxydants augure la formation de produits d'oxydation très différents les uns des autres. Si seuls un oxydant et un composé organique gazeux sont considérés, leur réaction aboutira à la formation de nombreuses espèces secondaires en raison des différentes étapes réactionnelles qui constituent le processus d'oxydation. Les espèces secondaires peuvent se trouver en phase gazeuse mais aussi en phase particulaire. Les produits se trouvant sous cette dernière phase seront l'objet de la section 4 de ce même chapitre. La figure 12 illustre de façon schématique l'oxydation d'un COV précurseur d'espèces secondaires (Aumont et al., 2005). L'oxydation d'un composé gazeux débute par sa réaction avec OH, NO_3 ou O_3 , étape d'initiation caractérisée par la formation d'un radical peroxy RO_2 . Les radicaux formés peuvent alors suivre deux voies réactionnelles différentes : ils pourront réagir soit avec NO, NO_3 ou même d'autres radicaux RO_2 pour former des radicaux alkoxyles RO, soit avec HO_2 , NO ou RO_2 et formeront des espèces organiques secondaires oxygénées dites de première génération. À leur tour, les radicaux alkoxyles RO sont transformés en espèces organiques secondaires oxygénées de première génération par leur réaction avec O_2 , ou en radicaux RO_2 par décomposition ou isomérisation. L'oxydation du composé précurseur se poursuit par celle des espèces organiques secondaires gazeuses. Celles-ci sont alors soumises aux mêmes réactions, produisant des espèces secondaires gazeuses de deuxième, troisième génération, etc.

Finalement, l'oxydation du précurseur sera considérée complète lorsque celle du produit de la nième génération aboutit à la formation du CO₂.

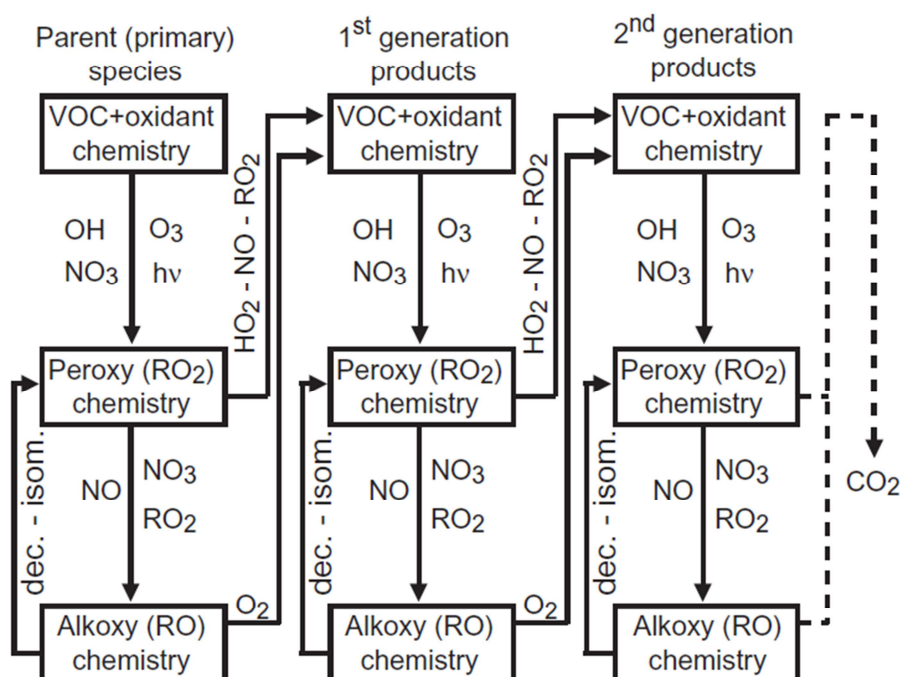


Figure 12 : Schématisation de l'oxydation d'un COV (Aumont et al., 2005) dec. : décomposition ; isom. : isomérisation

Les émissions d'espèces organiques gazeuses et de leurs produits d'oxydation ne sont pas sans conséquence sur l'environnement. Elles perturbent en effet l'équilibre de l'atmosphère en augmentant sa capacité oxydante, notamment en formant des espèces radicalaires, telles que RO et RO₂ comme détaillé précédemment, mais aussi de l'ozone. À la fois oxydant et produit d'oxydation, l'ozone fait l'objet de nombreuses études visant à mieux identifier les effets de l'oxydation des espèces organiques gazeuses (Jenkin and Clemitshaw, 2000; Kleinman et al., 2002; Blanchard et al., 2010).

L'ozone est le composé secondaire gazeux par excellence, puisqu'il ne possède aucune source primaire (Mouvier, 1998). L'une des voies de formation de l'ozone est la photolyse du dioxyde d'azote telle que (équations (10) et (11)) :





Mais l'ozone ainsi formé va réagir avec le monoxyde d'azote issu de la photolyse de NO_2 , entraînant la régénération de ce dernier selon l'équation (12) :



Il s'établit alors un équilibre entre les oxydes d'azote NO et NO_2 et l'ozone, qui ne s'accumule pas dans l'atmosphère. Mais ce cycle, dit de Leighton, au bilan en ozone nul, est perturbé par l'émission d'espèces organiques gazeuses et leurs réactions, comme l'illustre la figure 13. Si la régénération du NO_2 fait toujours intervenir NO , ce dernier est oxydé soit par le radical RO_2 soit par le radical hydroperoxyde HO_2 . L'ozone formé au cours des réactions (10) et (11) est donc substitué par ces espèces radicalaires qui sont très réactives (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Ne remplissant plus sa fonction d'oxydant selon l'équation (12), il s'accumule alors dans l'atmosphère, la rendant plus oxydante mais également plus hostile, l'ozone étant un polluant néfaste pour les êtres vivants (Heiden et al., 1999; Filleul et al., 2006).

Ainsi, les espèces organiques gazeuses sont précurseurs d'ozone, de radicaux RO_2 , RO et HO_2 . Outre la production de ces oxydants et avant celle in fine du CO_2 , elles permettent également la formation de composés organiques oxygénés carbonés et même azotés, dont l'acide nitreux (HNO_3) et d'autres nitrates organiques (figure 13). Mais toutes ces espèces gazeuses, aussi diverses les unes que les autres, ne constituent qu'une partie des produits d'oxydation possibles d'un précurseur. En effet, jusqu'ici, seuls les produits en phase gazeuse ont été présentés, alors que la formation d'espèces secondaires particulaires peut également avoir lieu.

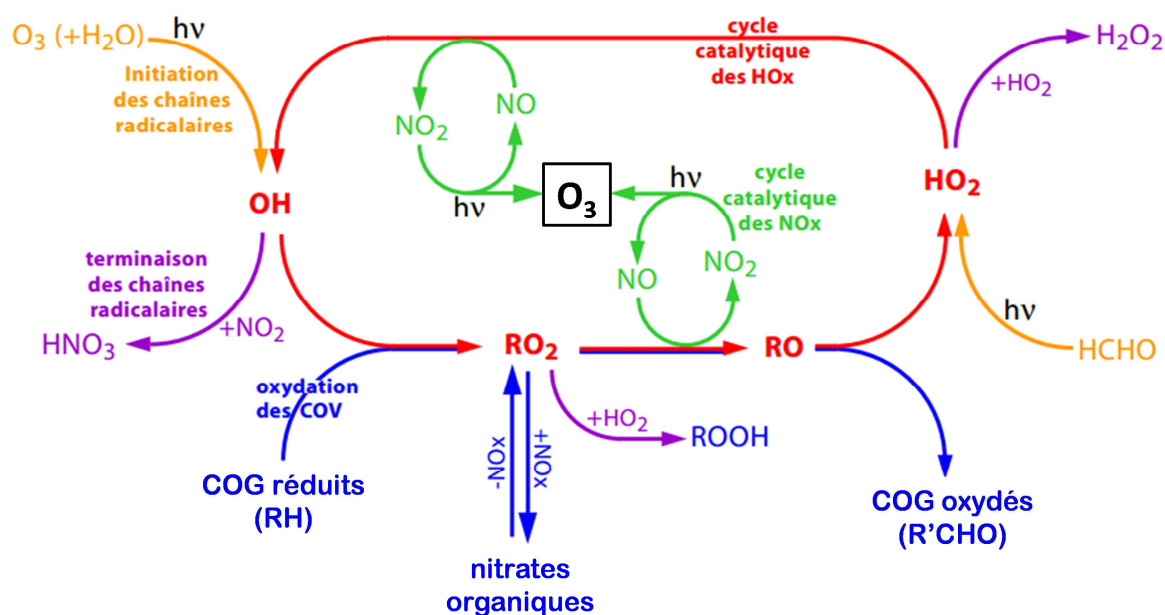


Figure 13 : Mécanismes principaux impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique (adapté de Camredon and Aumont, 2007)

4. Vers la formation de l'aérosol organique secondaire

4.1. L'aérosol atmosphérique et sa composante organique

4.1.1. Impacts des aérosols

La phase particulaire de l'atmosphère est constituée de particules solides et/ou liquides en suspension dans les basses couches atmosphériques (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Un ensemble de particules constitue ainsi un aérosol. Notons que les deux termes aérosol et particule seront par la suite indifféremment utilisés. Les impacts des aérosols sont nombreux et peuvent s'étendre sur différentes échelles. À l'échelle globale, alors qu'ils ont la capacité d'intercepter le rayonnement solaire, les aérosols impactent le climat en modifiant le bilan radiatif de l'atmosphère. Ils peuvent avoir un effet direct sur le climat qu'ils réchauffent lorsqu'ils absorbent la lumière ou qu'ils refroidissent en dispersant le rayonnement solaire (Delmas et al., 2005; Kanakidou et al., 2005). Ils peuvent également avoir un effet indirect sur celui-ci, et ce, au travers des nuages : ils favorisent la formation des nuages, en agissant comme noyaux de condensation pour les gouttes d'eau nuageuses, et augmentent leur temps de vie (Delmas et al., 2005). De ces deux effets indirects résulte alors un refroidissement de la surface de la terre (Delmas et al., 2005; Kanakidou et al., 2005). À l'échelle locale, des concentrations élevées d'aérosols détériorent la qualité de vie des hommes. L'absorption du rayonnement solaire par ces particules entraîne ainsi une dégradation de la visibilité (Watson, 2002; Moosmüller et al., 2009).

La santé des hommes est également affectée. Des niveaux en particules élevés peuvent être à l'origine d'irritations oculaires (Magill, 1949) et de difficultés respiratoires (Kappos et al., 2004; Anderson, 2009). Un accroissement de la mortalité est d'ailleurs observé lors de ces épisodes de forte pollution particulaire appelés smog (Dockery et al., 1993; Finkelstein et al., 2004; Kappos et al., 2004; Anderson, 2009).

4.1.2. L'aérosol organique dans l'atmosphère

La composition chimique de l'aérosol est un mélange de trois fractions différentes : une fraction élémentaire, fraction composée d'atomes de carbone polymérisés mais non fonctionnalisés et résistante aux hautes températures, une fraction inorganique et une fraction organique (Delmas et al., 2005). Contrairement à la fraction élémentaire, les fractions organique et inorganique ne résistent pas aux hautes températures et forment alors la fraction non-réfractaire de l'aérosol. Cette propriété thermique leur permettra d'être mesurées par spectrométrie de masse pour aérosol, outil de pointe pour la mesure directe des aérosols. La proportion des différentes fractions au sein d'un aérosol sera variable selon le lieu et la période de la mesure (Takegawa et al., 2006; Zhang et al., 2007; Huang et al., 2010). La figure 14 illustre les compositions moyennes en matières organique et inorganique d'aérosols de taille inférieure à 1 μm et mesurés en des sites urbains, des sites périurbains sous le vent des grands centres urbains et des sites ruraux. D'une manière générale, la phase organique domine la composition de l'aérosol. À elle seule, elle constitue en moyenne 45% en masse de l'aérosol non-réfractaire.

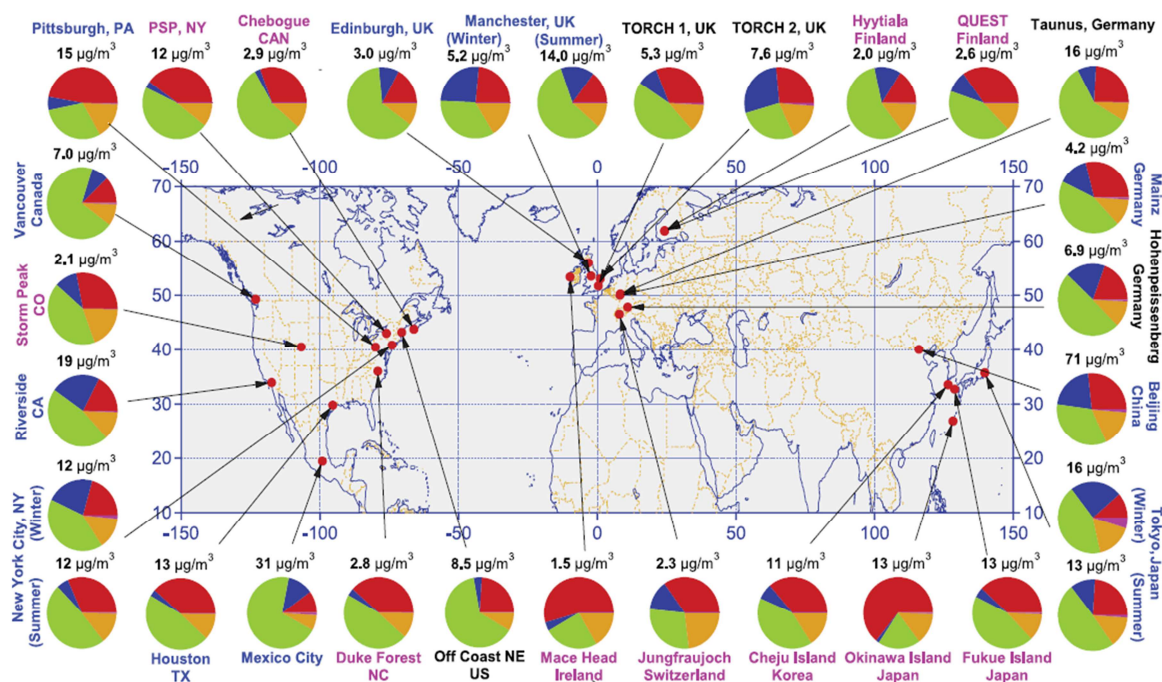


Figure 14 : Composition relative en matière organique (vert), sulfates (rouge), nitrates (bleu), l'ammonium (orange) et chlorures (violet) de la matière particulaire submicronique mesuré par AMS en différents sites de mesures de type urbain (nom en bleu), périurbain sous le vent de centres urbains majeurs (nom en noir) et rural (nom en violet) (Zhang et al., 2007)

Comme les sources des composés organiques en phase gazeuse, celles de la fraction organique (et inorganique) particulaire peuvent être primaires ou secondaires. La fraction organique est alors constituée d'une fraction primaire, désignée comme étant l'Aérosol Organique Primaire (AOP), et d'une fraction secondaire identifiée par le terme Aérosol Organique Secondaire (AOS). Afin d'identifier ces deux fractions, le modèle sources-récepteur PMF (dont le principe a été présenté en section 2.2.2 de ce chapitre) peut être appliqué aux spectres de masse de l'AMS correspondant à la matière organique particulaire. Cet outil statistique permet de distinguer les deux fractions mais également de les caractériser à partir de masses caractéristiques et de leurs proportions. Il est ainsi possible d'identifier différentes sources de l'AOP : le trafic automobile, la combustion de biomasse ou encore les activités de cuisine sont trois sources possibles de l'AOP (Alfarra et al., 2007; Favez et al., 2009; Kleindienst et al., 2010; Liu et al., 2012). Les fractions de l'AOP émises par ces sources seront désignées respectivement par les acronymes HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosol*), BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosol*) et COA (*Cooking Organic Aerosol*) (Aiken et al., 2010; Allan et al., 2010; Crippa et al., 2013; Freutel et al., 2013). L'identification de l'OOA par approche PMF repose sur le degré d'oxydation de l'aérosol. En effet, lorsque la matière organique est d'origine secondaire, elle est plus oxygénée et constitue alors la fraction OOA, pour *Oxygenated Organic*

Aerosol, de l'aérosol organique (Zhang et al., 2005a). L'OOA correspond ainsi à l'AOS. Contrairement à la fraction primaire, l'OOA ne peut être associé à une typologie de source donnée. En revanche, il peut être subdivisé en deux classes, toujours définies selon le degré d'oxydation : SV-OOA (*Semi Volatile - Oxygenated Organic Aerosol*, également désigné comme étant OOA-2) et LV-OOA (*Low Volatile - Oxygenated Organic Aerosol*, désigné comme étant OOA-1), où SV-OOA est la fraction la plus volatile et donc la moins oxydée de l'OOA (Ulbrich et al., 2009; Ng et al., 2010; Sun et al., 2010; Ziemba et al., 2010). Ces différents états d'oxydation sont le résultat du vieillissement de l'AOS, c'est-à-dire de son oxydation successive à sa formation, processus qui reste à ce jour en partie méconnu.

4.2. Origine et bilan de l'aérosol organique secondaire

4.2.1. Origine de l'aérosol organique secondaire

De taille inférieure à 1 μm (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Delmas et al., 2005), l'aérosol organique secondaire résulte de la conversion d'un gaz en particule par condensation ou nucléation (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Delmas et al., 2005). Le composé gazeux concerné doit être une espèce organique secondaire, donc issue de l'oxydation d'une espèce gazeuse qui est dès lors appelée précurseur. L'AOS est autrement défini par Seinfeld et Pandis (1998) comme étant un transfert de masse entre les deux phases. Mais pour cela, le produit d'oxydation du précurseur doit être caractérisé par une pression de vapeur saturante faible, la nucléation et la condensation de la matière dépendant grandement de ce facteur.

Lors de sa formation, un composé organique secondaire se trouve à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Pour une espèce secondaire i , ce partage entre les deux phases est caractérisé par un coefficient de partage ξ_i que l'on exprime tel que (Donahue et al., 2006) :

$$\xi_i = \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}\right)^{-1} \quad (13)$$

où C_i^* est la concentration de saturation effective du composé i ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et C_{OA} la concentration massique totale des molécules organiques se trouvant en phase condensée ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Ainsi défini, la valeur du coefficient de partage représente la fraction de l'espèce secondaire qui est passée en phase particulaire (Donahue et al., 2006; Aumont et al., 2012). Dès lors, pour une concentration massique totale C_{OA} donnée, le partage d'un composé organique secondaire se fera en faveur de la phase particulaire si sa concentration de saturation effective C^* , et donc sa pression de vapeur saturante, est très faible. D'une manière générale, il est admis que la volatilité des espèces précurseurs influence

celle de leurs produits d'oxydation. C'est ainsi que les espèces gazeuses ayant tout au plus une volatilité intermédiaire apparaissent comme de bons précurseurs d'AOS.

4.2.2. Bilan de l'aérosol organique secondaire

Si l'on sait que l'AOS est un produit secondaire de l'oxydation d'un COG, les étapes menant à sa formation restent pour la plupart méconnues. Si certains travaux s'intéressent à ces étapes, d'autres s'attachent à expliquer les quantités d'AOS mesurées dans l'air ambiant à partir des observations simultanées de COG. De tels travaux ont ainsi été menés par de Gouw et al. (2008) à partir de mesures effectuées en zone urbaine de la Nouvelle-Angleterre (États-Unis). La quantité d'AOS formée a été estimée à partir de 55 composés anthropiques primaires, tous volatils. Mais l'estimation de de Gouw et al. (2008) a permis d'expliquer seulement 37% de l'AOS mesuré. Volkamer et al. (2006) ont également tenté d'estimer la quantité d'AOS formée. Pour cela, ils se sont appuyés sur les concentrations d'AOS et de COG mesurées lors de diverses campagnes de mesures, menées notamment en zone urbaine. La méthode employée par Volkamer et al. (2006) diffère de celle utilisée par de Gouw et al. (2008), car ils ont eu recours à un modèle de partage des produits de réaction entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ils ont alors évalué la modélisation en étudiant le rapport des quantités d'AOS mesurées et modélisées. Les rapports obtenus sont représentés en fonction de l'âge photochimique à la figure 15. On constate que la modélisation de l'AOS est mauvaise quelle que soit la zone d'étude. En zone urbaine, la quantité d'AOS modélisée est 5 à 10 fois moins élevée que celle mesurée. Ce désaccord entre la mesure et le modèle augmente par ailleurs en s'éloignant des zones sources, c'est-à-dire avec l'augmentation de l'âge photochimique des masses d'air échantillonnées. Un facteur 100 peut alors être observé entre l'AOS mesuré et l'AOS modélisé en ces zones reculées dites remote. Les quantités d'AOS formées sont donc ici aussi sous-estimées par Volkamer et al. (2006). Selon de Gouw et al. (2008), trois raisons peuvent expliquer ces sous-estimations : la justesse des rendements de formation, les composés biogéniques et les composés à la volatilité faible qui n'ont pas été pris en compte pour l'estimation.

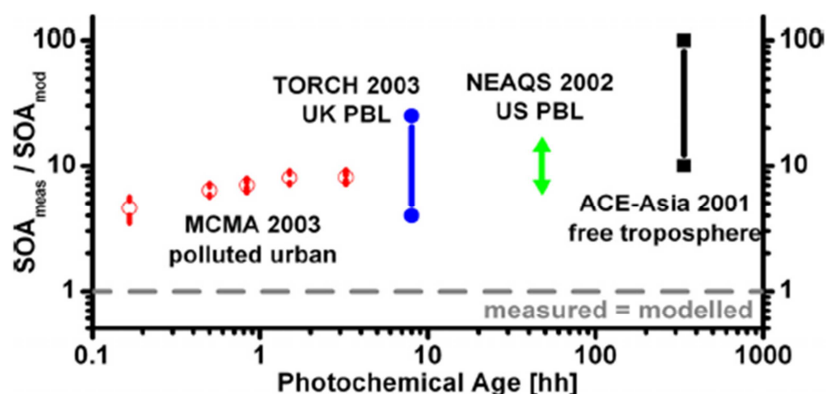


Figure 15 : Évolution en fonction de l'âge photochimique du ratio de l'AOS mesuré et de l'AOS modélisé (Volkamer et al., 2006)

- Le rendement de formation :

Le rendement de formation Y traduit la capacité d'un précurseur à former de l'AOS. Défini par Pandis et al. (1992), Y correspond à la quantité de composé organique gazeux précurseur qui est convertie en AOS, soit :

$$Y = \frac{M_o}{\Delta COG} \quad (14)$$

où M_o est la concentration massique totale d'aérosol organique produit ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et ΔCOG la concentration massique de composé organique gazeux précurseur ayant réagi. ΔCOG pouvant être exprimé par un rapport de masse notamment en ppm, ou en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, Y s'exprimera alors soit en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$, soit en un pourcentage. La masse d'AOS formée par un précurseur est ainsi obtenue en multipliant Y par la quantité de précurseur ayant réagi.

Les rendements de formation Y sont déterminés en chambre de simulation, au cours d'expériences aux paramètres contrôlés. Ce contrôle des conditions expérimentales permet ainsi de déterminer la valeur de Y dans différents milieux caractérisés par des concentrations élevées ou faibles en NO_x (Ng et al., 2007a), ou encore par la présence et la nature de particules inorganiques servant alors de noyau de condensation (Cao and Jang, 2007; Northcross and Jang, 2007; Volkamer et al., 2009). Chacun de ces paramètres a la capacité de modifier la dégradation du précurseur gazeux, qui peut d'ailleurs être assurée par l'un des trois oxydants majeurs (Kroll et al., 2006; Kleindienst et al., 2007; Ng et al., 2008). Il est alors important de relever la dépendance du rendement de formation d'un précurseur gazeux à l'oxydant utilisé et aux conditions expérimentales données. Le tableau 6 répertorie les rendements de formation d'AOS de quelques précurseurs primaires suite à leur oxydation par le

radical OH. En zone urbaine, les composés aromatiques ont longtemps été identifiés comme étant les principaux précurseurs d'AOS (Volkamer et al., 2006). Si les espèces aromatiques présentent des rendements élevés (tableau 6), les composés terpéniques ainsi que les alcanes constitués d'au moins 11 atomes de carbone sont eux aussi d'importants précurseurs d'AOS. D'où les deux autres hypothèses émises par de Gouw et al. (2008) pour expliquer les sous-estimations des quantités d'AOS.

Tableau 6 : Rendements de formation d'AOS, Y, (Seinfeld and Pandis, 1998) de précurseurs organiques gazeux

Espèces	Y ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$)	Espèces	Y ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}^{-1}$)
Éthane	0	Isoprène	64 ^b
Propane	0	α-pinène	2 338 ^c
n-butane	0	β-pinène	1 724 ^b
Isobutane	0	Benzène	1 181 ^d
n-pentane	0	Toluène	1 145 ^d
n-hexane	0 ^a	Éthylbenzène	1 145 ^{d,e}
n-heptane	37 ^a	m-xylène	1 578 ^d
n-octane	192 ^a	o-xylène	1 578 ^{d,e}
n-nonane	425 ^a	p-xylène	1 578 ^d
n-décane	850 ^a		
n-undécane	1 726 ^a		
n-dodécane	2 424 ^a		
n-tridécane	3 295 ^a		
n-tétradécane	4 390 ^a		
n-pentadécane	5 447 ^a		
n-hexadécane	7 252 ^a		

a: Lim et Ziemann (2009a) ; b : Lee et al. (2006a) ; c : Ng et al. (2007a) ; d : Ng et al. (2007b) ; e : Odum et al. (1997)

- Les composés biogéniques :

Lors de l'estimation des quantités d'AOS, Volkamer et al. (2006) ainsi que de Gouw et al. (2008) n'ont considéré que les espèces anthropiques primaires. En plus de présenter des rendements de formation d'AOS aussi importants que ceux des composés aromatiques, les terpènes et les espèces biogéniques en général sont responsables de 90% de l'AOS à l'échelle globale (Kanakidou et al., 2005). Cependant, en milieu urbain, le rôle des précurseurs biogéniques dans la formation de l'AOS est négligeable au regard de celui des COG anthropiques (Volkamer et al., 2006; Bahreini et al., 2009).

- Les espèces à la volatilité intermédiaire :

L'importance des espèces à la volatilité faible dans la formation d'AOS a été mise en évidence au cours de mesures en chambre de simulation. Robinson et al.(2007) se sont ainsi intéressés aux émissions d'aérosols organiques à l'échappement d'un véhicule diesel, et plus particulièrement au vieillissement des aérosols. Caractérisée après 3h d'évolution, la composition de la fraction secondaire de l'aérosol organique était différente de celle de l'AOS formé à partir des composés aromatiques, alors considérés comme étant les précurseurs anthropiques les plus importants. Robinson et al. (2007) en concluent que la contribution des espèces aromatiques à la formation de l'AOS à l'échappement d'un véhicule diesel est mineure. De plus, alors qu'il sont initialement émis à l'échappement sous forme particulaire avec l'AOP (Donahue et al., 2006; Robinson et al., 2007), les COV-I et COSV sont identifiés comme étant les principaux précurseurs de l'AOS mesuré au cours de cette expérience (Robinson et al., 2007). Récemment, des observations en atmosphère réelle ont confirmé le rôle majeur des COV-I et COSV dans la formation de l'AOS. Suite à la marée noire ayant frappé la côte ouest des États-Unis en Juin 2010, de Gouw et al. (2011) ont réalisé des mesures aéroportées de composés organiques gazeux et particulaires au dessus d'une nappe de pétrole afin de déterminer les impacts de cette marée noire sur la qualité de l'air à l'échelle régionale. Les mesures aéroportées ont permis d'identifier deux masses d'air différentes. La première est une masse d'air étroite et composée de COV qui se sont évaporés de la nappe de pétrole. La seconde est quant à elle plus étendue et présente des concentrations massiques d'aérosol organique très élevées. Plus on s'éloigne de la nappe, plus la taille de l'aérosol organique et son flux d'émissions augmentent. De Gouw et al. (2011) en concluent que l'aérosol est formé à partir de l'oxydation de composés peu volatils émis à la surface de la nappe de pétrole. Ils ont alors identifiés les hydrocarbures constitués de 14 à 16 atomes de carbone comme étant les plus forts précurseurs de l'AOS de la nappe de pétrole.

Finalement, la volatilité des espèces est une propriété fondamentale pour la formation de l'AOS, pourtant longtemps omise par les modèles. Jusque récemment, les modèles considéraient que l'AOP restait sous sa forme particulaire, alors que la phase dans laquelle il se trouve est bien dépendante des conditions atmosphériques et de la volatilité de l'aérosol (Robinson et al., 2007; Epstein et al., 2010). À présent, les modèles incluent la volatilité de l'AOP et considèrent cette fraction de l'aérosol organique comme de potentiels COV-I et COSV ; on parle alors d'approche VBS (*Volatility Basis Set*) (Hodzic et al., 2010; Tsimpidi et al., 2010; Zhang et al., 2012). Hodzic et al. (2010) se sont intéressés à la modélisation de l'AOS pour les différentes campagnes de mesure déjà étudiées par Volkamer et al. (2006). À leur tour, ils ont modélisé l'AOS formé à partir des COG mesurés, mais aussi à partir de l'AOP anthropique tout en adoptant l'approche VBS. Hodzic et al. (2010) améliorent considérablement l'estimation de l'AOS mesuré. Illustrés à la figure 16 à la façon de Volkamer et al. (2006), les résultats permettent d'obtenir des rapports AOS mesuré sur AOS modélisé égaux à 1 en

zone urbaine. Finalement, ces résultats confirment bien que (i) les composés anthropiques dominent la formation d'AOS en zone urbaine (Volkamer et al., 2006; Bahreini et al., 2009) mais que (ii) les composés aromatiques volatils ne sont pas les précurseurs d'AOS les plus importants (Volkamer et al., 2006; Robinson et al., 2007; de Gouw et al., 2008), (iii) au contraire des COV-I et COSV (Robinson et al., 2007).

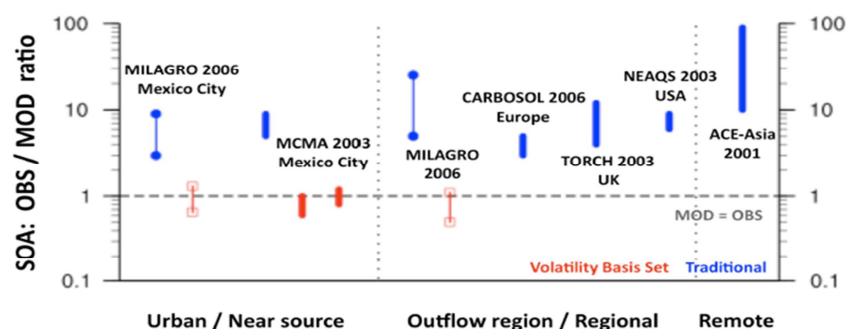


Figure 16 : Évolution en fonction de l'âge photochimique du ratio de l'AOS mesuré et de l'AOS modélisé en suivant l'approche VBS (Hodzic et al., 2010)

4.3. Conclusion

L'estimation des concentrations ambiantes d'AOS est aujourd'hui l'un des enjeux majeurs de la communauté scientifique. En effet, une prédiction juste des quantités d'AOS formées implique une connaissance et une maîtrise des processus de formation de l'AOS. Cependant, aujourd'hui, il n'en est rien ; la formation d'AOS reste incertaine. Aujourd'hui, la formation d'AOS est estimée principalement grâce aux données relatives des COG, à savoir ses concentrations initiales et son potentiel de formation d'AOS, également appelé rendement. Dès lors, toute erreur sur ces données entraîne une mauvaise estimation des quantités d'AOS formées. Quelques études ont ainsi échoué dans leur tentative d'estimation de la quantité d'AOS formée à partir des COG. Des différentes hypothèses émises pour expliquer les désaccords, la non-prise en compte des espèces COV-I, et d'une manière générale celle de la volatilité des espèces, est certainement la plus forte. En effet, la prise en compte de la volatilité des espèces précurseur a permis d'améliorer significativement l'estimation des quantités d'AOS formées en milieu urbain, tandis que les COV-I ont un potentiel de formation d'AOS important. Finalement, compte-tenu de l'importance de ces espèces, il apparaît primordial de les intégrer de façon systématique lors de mesures sur le terrain de composés organiques.

5. Conclusions, objectifs et cadre de la thèse

Alors que les composés organiques gazeux se trouvent au cœur de la chimie atmosphérique, la connaissance de leurs sources et de leur devenir reste accompagnée d'un nombre important d'incertitudes. Si la nature de leurs sources est connue, les quantités associées restent encore mal modélisées voire méconnues pour certains COG. Si les processus chimiques se déroulant en phase gazeuse impliquant les COG sont plutôt bien appréhendés, ceux à l'interface des phases gazeuse et particulaire sont en partie incompris et donc mal renseignés. En particulier, le bilan de l'aérosol organique secondaire est déficitaire. Ce bilan est en partie lié à la connaissance limitée des sources des COG précurseurs. Ces dernières années ont cependant été marquées par une avancée significative dans le bilan de l'AOS avec la mise en évidence du rôle important des COV-I et COSV. Malgré cela, la compréhension et l'explication de la formation d'AOS à partir des COG apparaissent encore comme d'importants défis, d'autant plus que ces composés sont rarement mesurés en atmosphère réelle.

L'ambition de ce travail de thèse est d'apporter de nouveaux renseignements pour une meilleure caractérisation des sources et de l'impact des COG en zone urbaine. Nous tenterons alors de mieux caractériser les composés d'une base de données novatrice car associant des COV et des COV-I, ces espèces à l'intérêt nouveau car identifiées comme précurseurs importants de l'AOS. À partir d'observations nous tenterons alors de répondre aux questions suivantes :

- comment évoluent les concentrations des COV et COV-I dans le temps et dans l'espace, et quels sont les processus déterminant ces variations ?
- quelles sont les sources des COV-I en zone urbaine ?
- les mesures en atmosphère réelle de COV-I permettent-elles d'améliorer les estimations de l'AOS comme cela a été le cas pour les modèles prenant en compte les précurseurs d'AOS peu volatils ?

Les observations sont celles recueillies au cours de deux campagnes de mesures sur des sites récepteurs en périphérie de deux mégapoles, Paris et Los Angeles, dans le cadre des programmes de recherche MEGAPOLI et CalNex, respectivement. Une méthodologie source-récepteur incluant notamment une modélisation PMF a été choisie. La modélisation PMF a été appliquée à de nombreuses reprises aux composés organiques gazeux mesurés en zones urbaines et périurbaines (Brown et al., 2007; Leuchner and Rappenglück, 2010; Gaimoz et al., 2011). Néanmoins, les principales espèces gazeuses étaient des hydrocarbures volatils : des composés aromatiques, des alcènes, un seul alcyne, l'acétylène, ainsi que des alcanes. Jusqu'ici l'alcane le moins volatil intégré dans le jeu de données pour des analyses PMF est l'undécane (Jorquera and Rappenglück, 2004;

Buzcu and Fraser, 2006; Choi et al., 2010a). Au travers de ce travail, nous tacherons alors de renseigner les sources d'émission d'alcane composés d'au moins 12 atomes de carbone et donc de volatilité intermédiaire, ces COV-I étant d'importants précurseurs d'AOS qui n'ont jamais fait l'objet d'étude PMF auparavant. Finalement, en déterminant les sources de ses précurseurs, nous permettrons l'identification de l'un des déterminants importants de la formation d'AOS, soit les sources les plus à même de former de l'AOS.

CHAPITRE II : MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

La stratégie expérimentale développée pour répondre aux objectifs de ce travail de thèse conjugue mesures sur le terrain et analyses en laboratoire. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter les différentes étapes ayant conduit à l'obtention des données pour caractériser au mieux les COG.

Une première partie de ce chapitre exposera la méthodologie adoptée au regard des objectifs de cette thèse. Il s'agira de justifier les choix concernant les espèces mesurées, l'instrumentation déployée, la localisation et la temporalisation des mesures. C'est dans une deuxième partie que sera décrit le cadre dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse ; les sites de mesures et l'ensemble de la stratégie du programme MEGAPOLI seront alors présentés. Parmi toutes les mesures, celles indirectes des composés organiques gazeux (COG) constituent le cœur de ce travail expérimental. C'est pour cela qu'une troisième partie leur est consacrée. Enfin, la quatrième partie de ce chapitre est dédiée à l'estimation des incertitudes de mesure de la concentration des espèces.

1. Méthodologie pour répondre aux objectifs de la thèse

1.1. Choix des composés gazeux mesurés

Le choix des COG mesurés a été motivé par les objectifs identifiés à la fin du chapitre I, à savoir l'identification de leurs sources et leur lien avec l'AOS. Alors qu'un maximum d'espèces doit être renseigné, les mesures ont concerné des composés très peu renseignés dans la littérature mais aussi d'autres espèces caractéristiques des milieux urbains et périurbains ; la bonne connaissance de ces espèces devrait alors faciliter l'étude et l'interprétation des évolutions des composés "peu communs". Certaines espèces affichent par ailleurs d'importants potentiels de formation d'AOS. Ainsi, notre attention s'est portée sur les composés organiques gazeux suivants :

- des alcanes volatils C_4 - C_6 , fortement liés aux sources automobiles (évaporation et échappement), ainsi qu'aux sources de chauffage domestique. Caractérisés par des temps de vie atmosphériques importants, ces composés peuvent en particulier renseigner sur les apports de masse d'air à longue distance ;
- des hydrocarbures aromatiques volatils et des alcanes lourds, dont le potentiel de formation d'aérosol organique secondaire est important. Si les composés aromatiques sont principalement associés aux mêmes sources que les alcanes volatils, les sources d'émission des alcanes lourds en phase gazeuse n'ont jamais été étudiées en atmosphère réelle ;
- les composés biogéniques, dont la dégradation contribue significativement à la formation d'aérosols organiques secondaires ;

- les COV carbonylés, aldéhydes et cétones, aussi bien légers que lourds, qui, comme il a été vu au chapitre I, peuvent être émis par des sources primaires et secondaires.

Ce sont finalement des espèces anthropiques et biogéniques, primaires et secondaires qui ont été mesurées.

1.2. Mesures complémentaires

La mesure de COG n'est cependant pas suffisante pour répondre aux différents objectifs de ce travail de thèse. La caractérisation de ces composés s'appuie effectivement sur un certain nombre d'autres polluants, parmi lesquels la matière particulaire. Les mesures de matière organique particulaire couplées à celles de composés organiques en phase gazeuse apparaissent indispensables pour l'étude de leur lien. Des indicateurs de la qualité de l'air ont également été mesurés en phase gazeuse pour une meilleure étude des données des COG. Enfin, en tant que déterminant du devenir des COG, la météorologie sera prise en compte dans l'analyse descriptive.

1.3. Échelles spatiale et temporelle des mesures

Parce que ce travail de thèse porte aussi bien sur les émissions des COG dans une mégapole que sur leur devenir au travers de leurs transformations physico-chimiques, leur caractérisation est optimale dès lors que leurs mesures sont multipliées dans l'espace et dans le temps. Il convient alors de considérer au moins un site dit émetteur, autrement dit se situant en zone source, et un autre site qui se trouve sous l'influence du premier dont il reçoit les masses d'air vieilles. Ce second site est alors défini comme étant un site récepteur.

Le choix de la période de mesure est elle aussi primordiale pour une bonne caractérisation des COG. En effet, les composés évolueront différemment selon la période de l'année, et, à une échelle plus petite, selon l'heure de la journée. Pour mieux comprendre cette évolution, il convient alors d'effectuer des mesures dans des conditions très contrastées telles que le jour et la nuit, ou encore en été et en hiver.

La résolution temporelle des prélèvements est un autre aspect important des mesures. Idéalement, elles doivent présenter un pas de temps suffisamment faible pour distinguer les différents processus impactant les concentrations des composés. Cependant, il n'existe pas de technique universelle permettant de mesurer l'ensemble des composés. La mesure des COG nécessite alors l'utilisation de différents instruments, chacun d'eux étant caractérisés par une résolution temporelle spécifique pour une spéciation optimale des composés. Et finalement, parce que certains instruments sont plus

sensibles que d'autres, et que les espèces à mesurer présentent des abondances très différentes, le couplage de techniques directes et indirectes apparaît nécessaire pour la caractérisation des espèces visées.

2. Les campagnes du projet MEGAPOLI

Alors que les principales actions à mener ont été identifiées, il s'agit maintenant de présenter non seulement les mesures mais également le cadre dans lequel celles-ci ont été réalisées.

2.1. Périodes et sites de mesures

MEGAPOLI s'intéressant de près aux impacts générés par la pollution d'une mégapole sur une échelle locale, régionale et globale, les instruments ont été installés en trois sites différents de la région parisienne, présentés en figure 17 : le LHVP, le SIRTA et le GOLF.

Le LHVP ("Laboratoire d'hygiène de la ville de Paris", 48.828777°N, 2.207317°E) est un site urbain de fond situé au sud ouest de la capitale parisienne. Station de surveillance de la qualité de l'air de la région parisienne, ce site se trouve en recul par rapport aux axes routiers majeurs. Ainsi, la position stratégique du LHVP sert au mieux les ambitions du projet MEGAPOLI pour l'étude de la pollution de fond de la ville de Paris (Favez et al., 2007; Sciare et al., 2010; Gros et al., 2011).

Les deux autres sites, le GOLF et le SIRTA, ont été choisis dans le but de caractériser une masse d'air avant et après qu'elle ait survolé la ville de Paris. Le premier site se trouve au nord-est de Paris (2°32'49.17"E, 48°56'1.67"N). Site périurbain, un terrain de golf et un parc forestier se trouvent en lisière au nord du site, alors qu'une route présentant une densité de trafic moyenne se situe en son sud (Freutel et al., 2013). Le site du SIRTA ("Site Instrumental de Recherche par Télédétection Atmosphérique") est quant à lui situé dans la ville de Palaiseau, à 14 km au sud-ouest de Paris. Entouré de champs et de zones boisées, le SIRTA est également un site périurbain (Haeffelin et al., 2005).

Sur les trois sites, seuls deux ont été implémentés avec des instruments dédiés à la mesure des composés organiques gazeux et de l'aérosol : le SIRTA et le LHVP. Seule la phase particulaire a été caractérisée au GOLF. Le travail présenté ici s'intéressant en particulier aux composés organiques gazeux, le résultat des mesures menées au GOLF ne sera pas abordé par la suite. La thèse portant sur les COG en périphérie de mégapoles, les données principalement étudiées au cours de ce travail seront celles renseignées au SIRTA. En sa qualité de site urbain de fond, le LHVP se trouve sous l'influence directe des émissions urbaines. En revanche, le SIRTA étant plus éloigné de ces sources primaires, il peut alors recevoir des masses d'air vieilles, témoins des activités photochimiques. Dès lors, le LHVP

sera considéré comme étant le site "source" par rapport à la mégapole, tandis que le SIRTA sera le site "récepteur". Finalement, les mesures réalisées au LHVP ne serviront qu'à supporter la caractérisation des composés organiques observés au SIRTA.

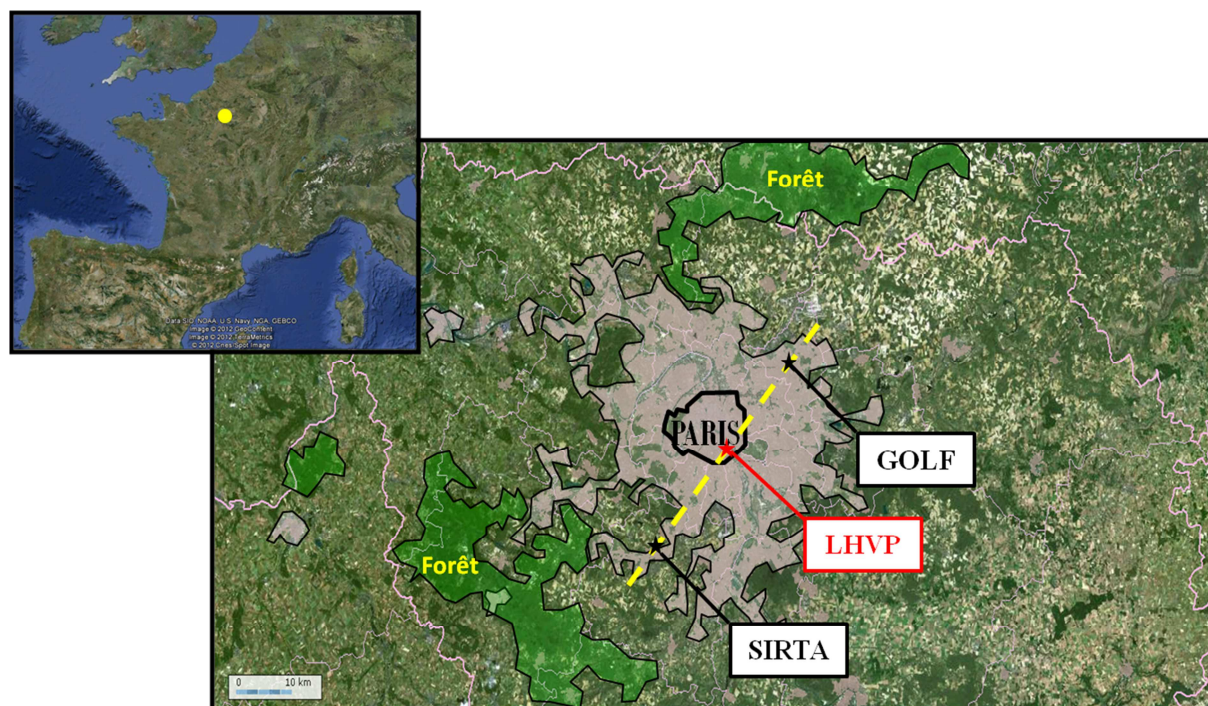


Figure 17 : Localisation des sites de mesure MEGAPOLI

Composés gazeux et particulaires ont ainsi été mesurés en divers lieux de l'agglomération parisienne au cours de deux campagnes de mesure, la première prenant place au cours de l'été (juillet 2009), la seconde durant l'hiver (janvier-février 2010). Mesurés simultanément, le rôle de différents COG dans la formation de l'AOS peut alors être évalué.

2.2. Les mesures

Pour une bonne caractérisation du carbone organique, un grand nombre d'espèces se devait d'être renseigné. Différents outils utiles à la caractérisation des composés organiques ont donc été déployés au SIRTA ; ceux-ci sont présentés aux tableaux 7 et 8. Les instruments y sont regroupés selon le type de mesure, à savoir indirecte ou directe. Les mesures sont dites indirectes (tableau 7) lorsqu'elles pré-concentrent des espèces à mesurer sur divers supports adsorbants qui doivent par la suite être analysés en laboratoire. À l'opposé, certains appareils permettent l'échantillonnage et

l'analyse in-situ ; il s'agit alors d'outils pour la mesure directe de composés (tableau 8). Pour les COG, notons que, d'une manière générale, leur mesure s'appuie sur une technique de pré-concentration, spécifique ou non, en raison de leurs faibles teneurs dans l'atmosphère. Cette technique de pré-concentration est alors couplée à une technique de séparation chromatographique.

Au SIRTAs, la mesure directe a été effectuée avec un GC-FID (*Gas Chromatography-Flame Ionisation Detector*), "AirmoVOC" développé par la société Chromatotec[®]. Les alcanes C₄-C₆ (n-butane, i-butane, n-pentane, i-pentane et hexane) et l'isoprène ont été prélevés et pré-concentrés dans un piège interne à l'instrument et contenant un mélange de trois adsorbants : Carbopack[®], Carbotrap[®] et Carboxen[®]. Après cette étape de pré-concentration d'une durée de 10 minutes, le piège est chauffé à 275°C durant 3 minutes ; les composés piégés sont alors désorbés et entraînés vers la colonne par le gaz vecteur, l'hydrogène. La colonne, de type Al₂O₃/KCl, se trouvant dans un four, est soumise à un gradient de température pour une séparation chromatographique optimale des composés. Les composés séparés sont alors détectés en sortie de colonne par un détecteur à ionisation de flamme. À la suite de l'analyse, un chromatogramme est obtenu, support pour l'identification et la quantification des composés. Cependant, l'analyse d'un mélange étalon gazeux doit être effectuée. Ainsi, les composés peuvent, dans un premier temps, être identifiés selon leur temps de rétention. Leur quantification quant à elle est possible suite à l'établissement de leur courbe d'étalonnage par l'analyse de différents volumes du mélange étalon. Pour s'assurer de la stabilité de la réponse des analyseurs, une analyse hebdomadaire d'un mélange de COV aux concentrations connues et certifiées (bouteille NPL) a été réalisée. Cette analyse hebdomadaire a par ailleurs permis de déterminer les limites de détection des composés mesurés ainsi que les incertitudes sur leurs concentrations. Notons qu'une membrane Nafion a été placée avant l'analyseur afin d'éliminer l'eau contenue dans l'air prélevé. L'eau pourrait en effet altérer la mesure des composés gazeux, notamment par un décalage des temps de rétention.

Tableau 7 : Mesures indirectes du carbone organique gazeux au SIRTA durant MEGAPOLI.

Composés mesurés	Adsorbant	Laboratoires	Analyse	Limite de détection (ppt)	Incertitude (%)	Référence
Aromatiques n-Alcanes C ₉ -C ₁₆ n-Aldéhydes C ₉ -C ₁₀ Terpènes	Charbon actif (carbopack B + carbopack C)	EMD/LISA	Désorption thermique (ATD) + Chromatographie Gazeuse couplée à un Détecteur à Ionisation de Flamme (GC-FID)	1 – 20	3,7 – 32,6	Detournay et al. (2011)
Aldéhydes C ₁ -C ₉ Cétones	2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH)	EMD/LISA	Désorption chimique (acétonitrile) + Chromatographie Liquide à Haute Performance couplée à un détecteur Ultra Violet (HPLC-UV)	10 – 60	1,8 – 12,0	Kleindienst et al. (1998) Bates et al. (2000) Dettmer and Engewald (2003)

Tableau 8 : Mesures directes du carbone organique gazeux et d'autres données complémentaires (CO, NO_x, paramètres météorologiques) au SIRTA et au LHVP durant MEGAPOLI.

Composés mesurés	Site	Laboratoire	Instrument	Pas de temps (min)	Limite de détection (ppt)	Incertitude (%)	Référence
Alcanes C ₄ -C ₆ Isoprène	SIRTA	LISA	GC-FID AirmoVOC (Chromatotec®)	30	100	20	Michoud (2012)
HCNM C ₂ -C ₆ HCNM C ₆ -C ₁₀	LHVP	LSCE	2 GC-FID (Chromatotec®)	30	37 – 93	15 – 10	Gros et al. (2011)
CO	SIRTA	LSCE	GC (détection à l'oxyde de mercure)	15	1 000	10	Gros et al. (1999)
NO	SIRTA	LISA	Analyseur AC31M (Environnement S.A.)	1	500	5	Michoud et al. (2012)
NO ₂	SIRTA	LISA	NoxToy	1	500	5	Dommen et al. (2000) Michoud et al. (2012)
O ₃	SIRTA	LISA	Analyseur 49C (THERMO)	1	1 000	5	Michoud et al. (2012)
Données météorologie (T, RH, P, vitesse et direction du vent)	SIRTA	LISA	Capteur de vent et radiomètre (Young)	1	ND	ND	
Hauteur de la couche de mélange	SIRTA	LMD	LidarALS450	60	ND	ND	
Matière particulaire submicronique (PM ₁)	SIRTA	PSI	HR-TOF-AMS	5	ND	30 – 36	DeCarlo et al. (2006) Freutel et al. (2013)

ND: Non Disponible

Au LHVP, des mesures directes du carbone organique gazeux ont également été menées à l'aide de deux GC-FID (Chromatotec®). Les hydrocarbures de C₂ à C₆ et de C₆ à C₁₀ ont ainsi été mesurés par une équipe du LSCE.

Des mesures indirectes de COG ont été menées au SIRTA. Elles ont permis le prélèvement de composés aromatiques, de terpènes, d'aldéhydes et d'alcane, d'une part, et de carbonyles d'autre part, et ce par pré-concentration sur deux adsorbants différents. Cette méthode de prélèvement associant mesure sur le terrain et analyses en laboratoire sera détaillée en section 3 de ce même chapitre.

2.2.1. Mesure de la matière organique particulaire

Un HR-ToF-AMS (*High Resolution-Time of Flight-Aerosol Mass Spectrometer*) a été déployé par les équipes du Max Planck Institute au SIRTA pour la spéciation des aérosols atmosphériques. Cet instrument qui permet la mesure directe des aérosols est le résultat d'un intérêt croissant de la communauté scientifique pour la phase particulaire de l'atmosphère. Il permet non seulement de connaître la distribution en taille des aérosols, mais aussi leur composition chimique et leur concentration. La figure 18 présente un schéma de HR-ToF-AMS, dont le principe est ici détaillé (DeCarlo et al., 2006).

L'analyse en AMS de particules atmosphériques suit trois étapes. La première consiste en leur prélèvement dans un échantillon d'air. L'air est passé au travers d'un ensemble de lentilles dynamiques permettant de sélectionner les particules qu'il contient selon leur taille. Il en ressort un faisceau étroit de particules, dont le diamètre est compris entre 35 nm et 1,5 µm, et qui est accéléré par un gradient de pression. Le faisceau passe alors au travers d'un disque présentant deux fentes radiales se trouvant à 180° l'une de l'autre. Le disque, communément appelé chopper, est mis en rotation. Dès lors, le faisceau est entrecoupé, le chopper laissant passer l'ensemble ou une partie du faisceau vers la chambre de détection, mais pouvant également le bloquer en intégralité. Le temps de vol des particules est alors calculé entre le chopper et la chambre de détection, ce qui permet finalement d'obtenir la distribution granulométrique des particules d'un échantillon d'air, la vitesse de déplacement des particules étant fonction de leur taille. Dans la chambre de détection, les particules viennent impacter une surface chauffée à 600°C, ce qui entraîne la vaporisation des particules non-réfractaires, c'est-à-dire des matières organique et inorganique. Au cours de leur vaporisation, les particules sont ionisées par impact électronique à 70 eV, ce qui aboutit à la formation d'ions moléculaires se décomposant par la suite en divers fragments. Les ions chargés positivement sont alors dirigés vers le spectromètre de masse qui est équipé d'un détecteur de type galette de microcanaux, ou MCP (*MultiChannel Plate*). Les ions sont alors analysés selon leur temps de vol alors qu'ils peuvent emprunter deux trajets optiques différents. Le premier, appelé V-mode, correspond à une simple réflexion des ions avant leur

arrivée au détecteur. Il est caractérisé par une forte sensibilité mais une résolution spectrale réduite. Lorsqu'ils empruntent le second trajet optique, qui est désigné comme étant le W-mode, les ions traversent le spectromètre en subissant une double réflexion. La résolution de la détection est alors améliorée au détriment de la sensibilité, qui est alors moins importante qu'avec le V-mode.

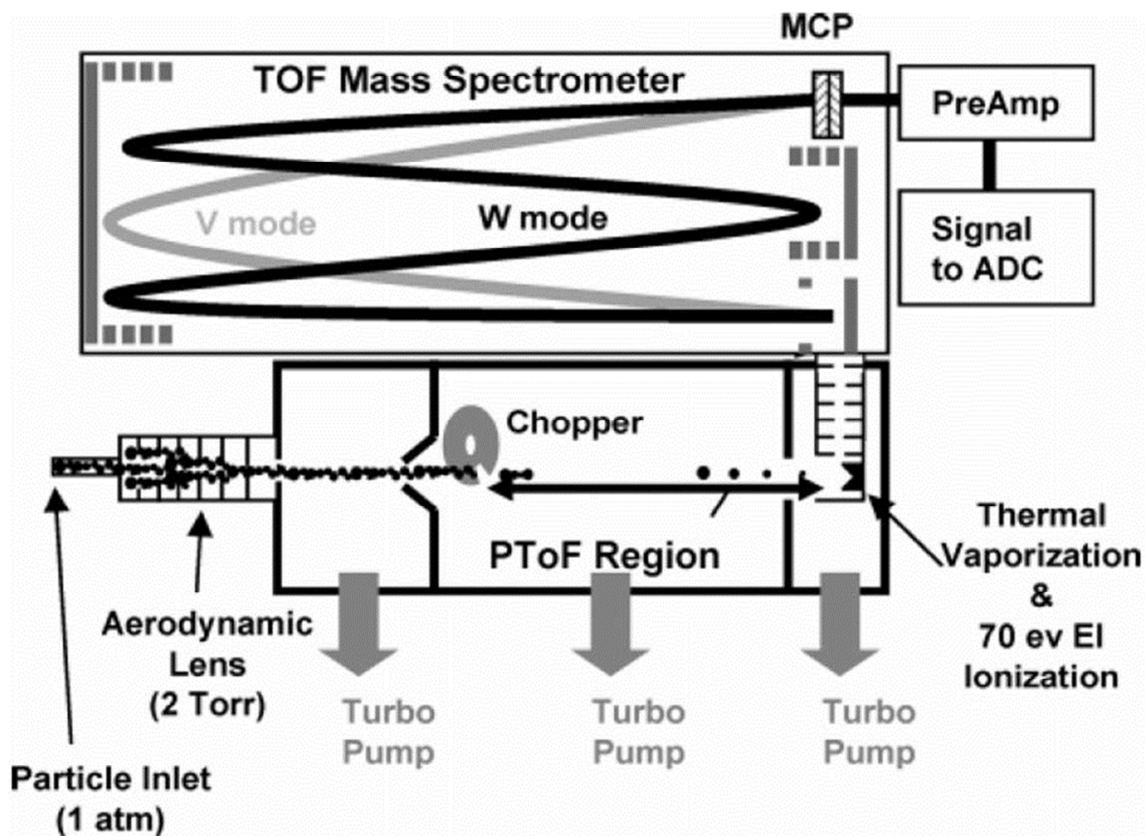


Figure 18 : Schéma de HR-ToF-AMS (DeCarlo et al., 2006)

Lors des campagnes MEGAPOLI, la composition en matière organique et inorganique de l'aérosol de diamètre inférieur à $1 \mu\text{m}$ (PM_{10}) a été déterminée à partir des mesures en HR-ToF-AMS avec une détection en V-mode. Les résultats ont ainsi identifié des nitrates (NO_3^-), des sulfates (SO_4^{2-}) et de l'ammonium (NH_4^+) en tant que composants principaux de cette fraction de l'aérosol, comme l'illustre la figure 19. Des chlorures (Cl^-) ont également été identifiés mais en quantités négligeables lors des deux campagnes MEGAPOLI. La caractérisation de la matière organique a été obtenue par application du modèle PMF aux spectres de masse associés à cette fraction de l'aérosol, par le MPI pour les données estivales (Freutel et al., 2013), par le PSI pour celles obtenues lors de la campagne MEGAPOLI hiver (Crippa et al., 2013). Les solutions des analyses PMF, appelées facteurs, sont caractérisées par un spectre de masse et permettent d'identifier des signatures de sources selon des

ions spécifiques et leur intensité. Ainsi, pour chaque jeu de données, une fraction primaire et une autre secondaire, oxygénée, ont été identifiées. L'été, la fraction oxygénée (OOA) est prédominante, représentant en moyenne 60% de la masse totale de l'aérosol organique, contre 40% pour la fraction primaire, cette dernière étant représentée par le facteur HOA. L'hiver, alors que la composition de l'aérosol organique est également dominée par sa fraction oxygénée, qui représente en moyenne 57% (en masse) de la matière organique, sa fraction primaire est constituée du composant HOA, mais également COA et BBOA. Ceux-ci représentent respectivement 15%, 12% et 16% de la fraction organique de l'aérosol. Les séries temporelles des différents composants de l'aérosol atmosphérique sont présentées aux annexes 2 et 3.

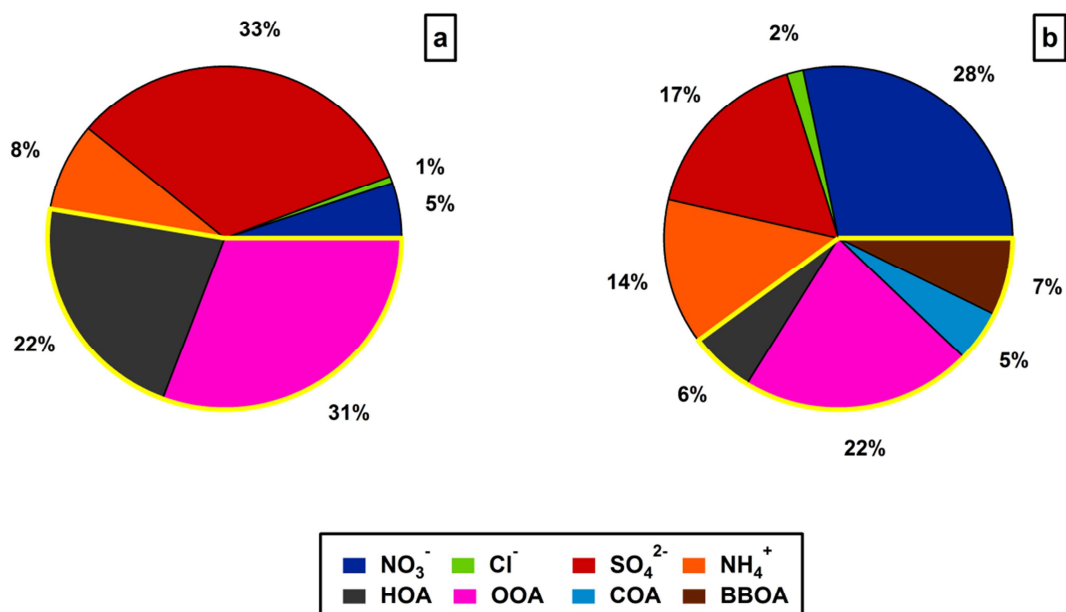


Figure 19 : Composition moyenne (en masse) de l'aérosol submicronique non-réfractaire durant MEGAPOLI été (a) et MEGAPOLI hiver (b). La matière organique totale est encadrée en jaune

2.2.2. Autres paramètres

Des espèces non organiques gazeuses ont également été mesurées au SIRTa. Des mesures directes du monoxyde de carbone (CO), du monoxyde et du dioxyde d'azote (NO et NO₂ respectivement), ainsi que de l'ozone (O₃) ont été menées. Par ailleurs, l'installation d'une station météorologique a permis de renseigner les données de vitesse et de direction du vent, la pression, la température et l'humidité relative. Paramètre important de la dilution des polluants, la hauteur de la couche limite a également été mesurée. Enfin, des informations supplémentaires concernant le trajet des masses d'air avant leur arrivée au site de mesure ont été obtenues grâce aux rétro-trajectoires

obtenues par le modèle de dispersion FLEXPART (version 8.2). Le modèle de dispersion FLEXPART est basé sur la dispersion lagrangienne de 60 000 particules contenues dans une parcelle se trouvant au niveau du site récepteur. A intervalles de 3 heures, cette méthode permet de remonter l'histoire d'une masse d'air jusqu'à 20 jours, au travers de ces particules, qui sont soumises au transport, à la diffusion et au dépôt sec ou humide une fois émises dans l'atmosphère (Stohl et al., 2005). En considérant le temps de résidence de la parcelle lors de son transport, il est alors possible de localiser l'origine des particules qui sont arrivées au site de mesure.

3. Mesures indirectes du carbone organique gazeux

Consistant en un prélèvement actif sur un support adsorbant, qui est ensuite soumis à une analyse en laboratoire, la mesure indirecte de composés organiques gazeux a été effectuée à l'aide d'un préleveur automatique Smart Automatic Sampling System (SASS) (figure 20). Développé et commercialisé par la société TERA Environnement, le préleveur permet d'automatiser l'échantillonnage en série de différents volumes d'air sur différents supports adsorbant, appelés cartouches. Ce sont au total 24 cartouches, regroupées en deux rampes de 12, qui peuvent être utilisées pour l'adsorption des composés gazeux. Disposant de leur propre régulateur de débit massique (RDM), chaque rampe peut prélever des volumes d'air indépendamment à un débit spécifique. L'automatisation des prélèvements est rendue possible par leur programmation via un ordinateur. Pour chaque séquence de prélèvements, l'heure de début, le débit, la durée, qui a été fixée à 3 heures dans le cas de notre étude, ainsi que la rampe et la position de la cartouche sont paramétrés via un ordinateur.

Parce que les composés à renseigner présentent des propriétés physico-chimiques différentes (espèces carbonylées, alcanes, terpènes et composés aromatiques), l'utilisation de deux types de cartouches d'adsorbant a été nécessaire : des cartouches imprégnées de DNPH, pour la mesure exclusive de composés carbonylés, et des cartouches remplies de carbone graphité pour le prélèvement des autres espèces. Ainsi, à raison de 8 cartouches d'un adsorbant donné prélevées quotidiennement pendant de 2 mois, ce sont finalement près de 1 000 cartouches qui ont été échantillonnées, toutes campagnes MEGAPOLI confondues. Enfin, alors que le choix du type d'adsorbant doit permettre un échantillonnage optimal des espèces ciblées, celui de la technique d'analyse doit quant à lui aboutir à une identification et une quantification idéales des composés échantillonnés.

La mesure des COG constitue le cœur du travail expérimental de cette thèse. Dans ce cadre, j'ai mis en œuvre sur le terrain les prélèvements ad-hoc avec la collecte des différents supports avant leur analyse. Au laboratoire, j'ai eu la responsabilité technique de l'analyse des 500 cartouches de carbone graphité. Quant aux 500 cartouches de DNPH, leur analyse a été réalisée avec le soutien technique du personnel de l'École des Mines de Douai. La suite de cette section s'attachera à présenter

les différentes étapes ayant permis de déterminer les concentrations de composés organiques gazeux prélevées sur chacun des adsorbants.



Figure 20 : Préleveur automatique SASS (Smart Automatic Samplig System) de TERA environnement

3.1. Mesure des composés carbonylés

3.1.1. Prélèvement sur le terrain

La méthode de mesure des espèces carbonylées repose sur leur dérivation avec un agent réactif : la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH). La DNPH, réagissant exclusivement avec les composés carbonylés, conduit à la formation de molécules de dinitro-2,4-phénylhydrazones. Les molécules ainsi formées sont différentes selon l'espèce initiale ayant réagi (figure 21). Cette méthode, largement utilisée par la communauté scientifique, permet ainsi de quantifier un composé carbonylé grâce à la quantification de son dérivé.

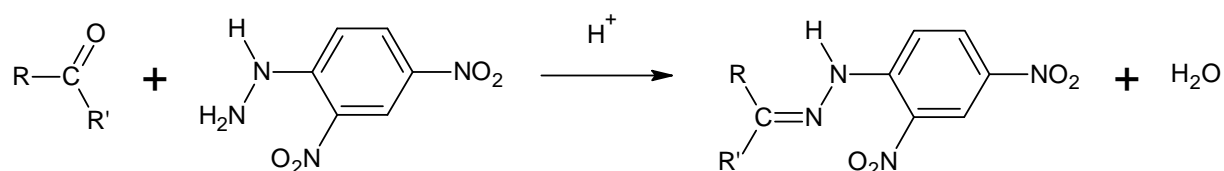


Figure 21 : Dérivation par la DNPH d'un composé carbonylé

Sur le terrain, nous avons réalisé le piégeage des aldéhydes et des cétones au moyen de cartouches contenant des billes de silica-gel, de 55 μm à 105 μm de diamètre, greffées en C_{18} et imprégnées de DNPH pour la dérivation. Commercialisées par la société WATERS® sous forme de lots référencés, ces cartouches de type Sep-PAK® peuvent avoir piégé des composés carbonyles lors de leur fabrication. Il faut alors s'assurer de l'absence de contamination du support d'adsorption. Pour ce faire, l'analyse de huit cartouches vierges, n'ayant jamais été utilisées pour des prélèvements et issues du même lot que les cartouches vouées à l'échantillonnage, a été systématiquement réalisée au cours des campagnes. Pour chaque composé, la moyenne des masses mesurées sur ces huit cartouches a alors été déduite de la masse quantifiée suite à l'échantillonnage sur le terrain.

Techniquement, le prélèvement de ces espèces sur le terrain a été réalisé à un débit régulé de 1,5 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. La séquence de prélèvement étant fixée à trois heures, ce sont alors 270 L d'air qui ont été échantillonnés. C'est par une pré-concentration sur cartouche qu'a débuté la caractérisation des aldéhydes et des cétones, possédant 1 à 9 atomes de carbone, présents dans l'air prélevé. Cependant, des biais liés à cette méthode de prélèvement ont été mis en évidence dans diverses études. En effet, de l'ozone peut être prélevé dans les cartouches de DNPH et alors affecter les COVO déjà piégés (Kleindienst et al., 1998; Bates et al., 2000; Dettmer and Engewald, 2003). Afin d'éviter de tels effets, un scrubber d'ozone à iodure de potassium, connu pour interférer faiblement avec les espèces carbonylées (Helmig, 1997), a été installé entre la canne de prélèvement et le préleveur automatique. Par ailleurs, parce que des particules d'iodure de potassium du scrubber et les particules en suspension dans l'air ambiant peuvent causer d'éventuelles perturbations, un filtre à particules de 2 μm a été placé entre le scrubber et le port d'entrée du SASS.

Une fois prélevées, les cartouches de DNPH ont été stockées au réfrigérateur. Le stockage au réfrigérateur permet d'éviter une dégradation importante des niveaux de blancs, qui a été observée au cours de tests de conservation (García-Alonso and Pérez-Pastor, 1998). Les cartouches ont été analysées dans les 3 semaines suivant leur prélèvement, aucune dégradation n'ayant été observée durant ce temps dans ces conditions de stockage (Kuwata et al., 1983).

3.1.2. Analyse en HPLC-UV au laboratoire

Les cartouches de DNPH ont été analysées par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), associée à une détection à l'aide d'un détecteur ultra-violet (UV). Cette méthode permet une quantification des composés en associant séparation des COVO par HPLC et identification grâce au détecteur UV. La figure 22 présente schématiquement les différentes étapes de l'analyse d'une cartouche de DNPH.

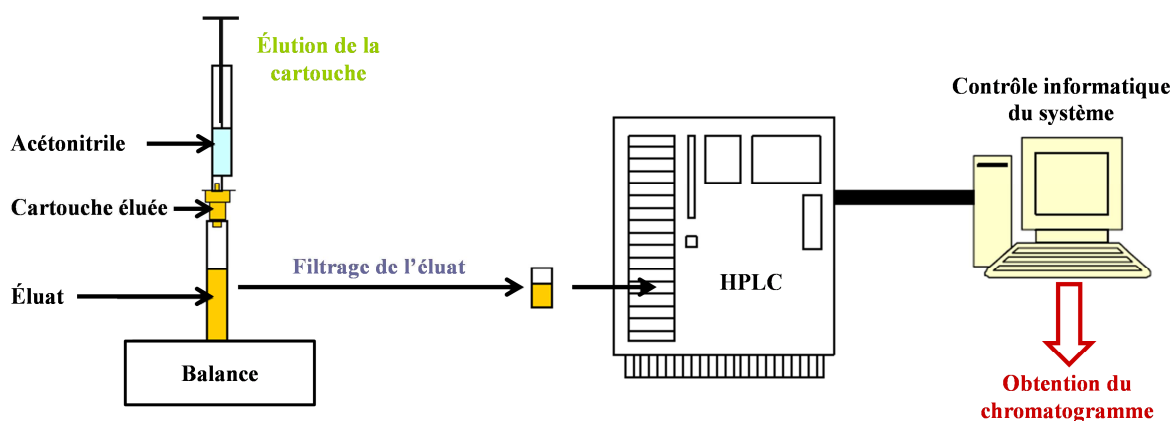


Figure 22 : Schéma de l'analyse d'un prélèvement réalisé par cartouche DNPH de type Sep-PAK®

Les COVO étant piégés sur un adsorbant solide imprégné de DNPH, la désorption chimique de leurs dérivés est préalable à l'analyse en HPLC-UV. Consistant en une élution des hydrazones, la désorption chimique est réalisée en injectant dans la cartouche 3 mL d'acétonitrile à l'aide d'une seringue. L'éluat ainsi obtenu est pesé, afin de s'assurer de la bonne précision du volume d'acétonitrile utilisé. Un aliquote de 20 μ L de cet éluat est injecté dans la chaîne analytique après avoir été filtré. La séparation des composés par la chaîne HPLC est rendue possible par la présence de deux phases aux polarités différentes. La première phase est une phase dite mobile car elle permet de conduire les composés à séparer au travers de la colonne et vers le détecteur. Mélange liquide d'acétonitrile, de tétrahydrofurane et d'eau, la composition de cette phase, qui apparaît apolaire, varie au cours d'une analyse. La variation de la composition du mélange, qui est présentée tableau 9, engendre des variations de polarité de manière à optimiser la séparation des composés. Mais cette séparation ne serait possible sans la deuxième phase, la phase stationnaire, qui se doit d'être polaire et ne présentant alors pas d'affinités avec une phase mobile apolaire. Et c'est à partir des différences de polarité entre la phase stationnaire et les composés que la séparation peut avoir lieu : les espèces apolaires seront retenues par la colonne, alors que les composés polaires présenteront des temps de rétention plus courts. La phase stationnaire est une colonne chromatographique remplie de micro-particules

sphériques de silice, de 3 à 40 μm de diamètre. Des chaînes alkyles linéaires de dix-huit atomes de carbone étant greffées sur ces micro-particules pour la rendre apolaire, la colonne est dite de type C_{18} .

Tableau 9 : Gradient de concentration appliqué à la chaîne HPLC lors de l'analyse des cartouches de DNPH

	Acétonitrile	Tetrahydrofurane	Eau
Début de l'analyse	30%	20%	50%
Évolution progressive des rapports de volume (sur 15 minutes)	65%	5%	30%
Pallier maintenu durant 12 minutes	65%	5%	30%

Élués les uns après les autres, les différents composés sont alors détectés à la sortie de la colonne par un détecteur UV. La longueur d'onde à laquelle ce détecteur est fixé pour permettre une quantification optimale des différents composés sous leur forme de dérivés phénylhydrazones est de 365 nm. Ces dérivés des COVO absorbent le rayonnement UV, et la concentration des différents composés est alors proportionnelle à la quantité de rayonnement absorbée d'après la loi de Beer-Lambert. Un chromatogramme est obtenu en fin d'analyse, support pour l'estimation des concentrations dans la solution d'éluat des différents composés carbonyles piégés dans la cartouche. Un chromatogramme représente une succession de pics en fonction du temps de rétention. Ceux-ci doivent être identifiés et leurs aires déterminées, l'aire d'un pic étant proportionnelle à la concentration du composé correspondant. Pour cela, une solution étalon SUPELCO® (Sigma Aldrich), mélange de différentes phénylhydrazones de composés carbonyles et dont les concentrations sont connues et certifiées, est analysée. Les composés peuvent alors être identifiés à partir du chromatogramme de la solution étalon, dont un exemple est présenté à la figure 23, par comparaison des temps de rétention. Quant à l'estimation des concentrations, elle s'appuie sur les coefficients de réponse déterminés pour chacun des composés à partir de l'analyse de la solution étalon. Dès lors, $m_{i,\text{mes}}$, la masse de composé i piégée sur une cartouche (μg) est déterminée à partir de l'équation (15) :

$$m_{i,\text{mes}} = \left(\frac{A_{i,\text{éluat}}}{k_i} \times V_{\text{éluat extrait}} \right) - m_{\text{blancs}} \quad (15)$$

avec $A_{i,\text{éluat}}$ l'aire du pic du composé i dans l'éluat (unité d'aire, ua), k_i le coefficient de réponse du détecteur UV pour le composé i ($\text{ua} \cdot \text{mL}_{\text{éluat}} \cdot \mu\text{g}^{-1}$), $V_{\text{éluat extrait}}$ le volume d'éluat extrait lors de l'élution

de la cartouche (mL), et m_{blancs} la masse moyenne en composé i mesurée dans les blancs de cartouches de même lot (μg).

Finalement, la concentration en composé carbonylé i dans la cartouche est obtenue par l'équation (16) :

$$C_{i,\text{échantillon}} = \frac{m_{i,\text{mes}}}{V_{\text{air prélevé}}} \quad (16)$$

avec $C_{i,\text{échantillon}}$ la concentration en composé carbonylé i présent dans la cartouche échantillonnée ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), $m_{i,\text{mes}}$ la masse en composé i piégée dans la cartouche (μg) et $V_{\text{air prélevé}}$ le volume d'air prélevé lors de l'échantillonnage (m^3).

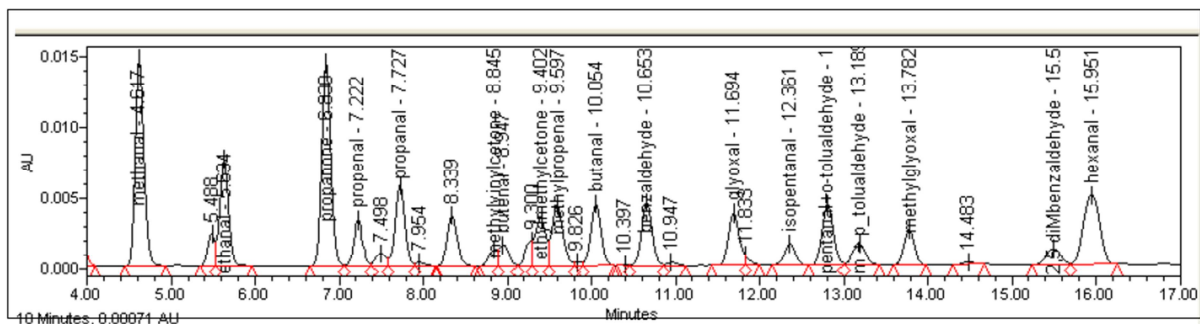


Figure 23 : Exemple de chromatogramme d'un échantillon de mélange étalon. Le nom des COVO et leurs temps de rétention associé sont reportés près du pic correspondant

La méthode de mesure des COVO est caractérisée par la limite de détection qui est la plus petite concentration pouvant être détectée pour un composé. Le pic d'un composé i doit se distinguer du bruit de fond pour que celui-ci soit considéré comme détectable. La détermination de cette valeur a été réalisée en appliquant l'équation (17) :

$$LD_i = \frac{3 \times H_{\text{bdf}} \times C_{i,\text{étalon}}}{H_i} \quad (17)$$

avec LD_i la limite de détection du composé i ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), H_{bdf} la hauteur du bruit de fond (mm), où $C_{i,\text{étalon}}$ est la concentration en composé carbonylé i présent dans un étalon ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et H_i la hauteur du pic du composé i (mm).

En moyenne, les composés carbonylés mesurés lors des campagnes MEGPAPOLI présentait des limites de détection comprises entre 10 et 60 ppt. Pour tous les calculs réalisés à partir de ces données

de mesure, les concentrations inférieures à la limite de détection ont été remplacées par $0,5 \times$ la limite de détection.

La quantification des composés carbonylés piégés dans les cartouches a été obtenue grâce à la connaissance des coefficients de réponse de l'appareil analytique aux différents COVO. Pour un COVO donné, le même coefficient de réponse a été utilisé pour l'ensemble des cartouches analysées. Pour s'assurer de la stabilité du coefficient de réponse d'un jour à l'autre, une solution étalon a été analysée en début de journée avant toute analyse d'éluat issu de cartouches prélevées sur le terrain. Une carte de contrôle des coefficients de réponse a alors été établie pour chaque COVO, en considérant tolérables les variations des points de contrôle de $\pm 10\%$ au coefficient de réponse de référence. Un exemple de carte de contrôle sera présenté ultérieurement (paragraphe 3.2.3).

3.2. Mesures des composés aromatiques, terpéniques, alcanes C₉-C₁₆ et n-aldéhydes C₆-C₁₀

3.2.1. Prélèvement sur le terrain

Différents supports pour l'adsorption de composés gazeux existent et diffèrent selon leurs propriétés physico-chimiques telles que leur porosité, leur stabilité thermique, leur affinité vis-à-vis de l'eau et leur surface spécifique, c'est-à-dire la surface par unité de masse du produit accessible aux molécules. Des nombreux adsorbants existant, trois types sont spécifiques au prélèvement des composés organiques, à savoir les supports à base de charbon actif et adsorbants carbonés (les noirs de carbone graphités et les tamis moléculaires), les adsorbants minéraux et les polymères poreux (Harper, 2000; Lhuillier et al., 2000). Les travaux de Detournay et al. (2011) ont permis d'identifier le mélange de noir de carbone graphité de type Carbopack B et C comme étant l'adsorbant le plus adapté à la mesure des composés ciblés. En effet, l'association de ces deux adsorbants présente l'avantage d'offrir une surface spécifique de piégeage dès 6 atomes de carbone et leur stabilité thermique assure une thermo-désorption des composés présentant jusqu'à 16 atomes de carbone (Detournay et al., 2011). Le prélèvement des composés organiques gazeux dans le cadre des campagnes MEGAPOLI a suivi le principe de cette technique et la méthodologie développée par (Detournay et al., 2011).

Les cartouches installées sur l'une des rampes de prélèvement du préleveur automatique, l'air a été échantillonné sur celles-ci durant 3 heures à un débit de $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, portant à 36 L le volume échantillonné par chacune des cartouches. Afin de prévenir les réactions d'ozonolyse des monoterpènes dans la cartouche (Helmig, 1997), un scrubber d'ozone à oxyde de manganèse a été placé en amont des cartouches. Ce scrubber est différent de celui utilisé pour le prélèvement des composés carbonylés, une canne de prélèvement indépendante spécifique au prélèvement de ces

composés organiques gazeux a alors été connectée au préleveur automatique. Enfin, en plus du scrubber d'ozone, un filtre à particules a été ajouté à la ligne de prélèvement. Les cartouches ainsi échantillonnées ont été stockées au réfrigérateur avant d'être analysées en ATD-GC-FID.

3.2.2. Analyse en ATD-CG-FID au laboratoire

Les concentrations en composés adsorbés ont été déterminées, après désorption thermique, par méthode chromatographique. La chaîne analytique que j'ai utilisée pour l'analyse des cartouches de Carbo-pack B et C se compose d'un thermo-désorbeur, ou ATD (*Automatic Thermal Desorption*, Perkin-Elmer) et d'un chromatographe en phase gazeuse (GC pour *Gas Chromatography*) qui est associé à un détecteur à ionisation de flamme (FID pour *Flame Ionization Detection*) (Thermo Finnigan).

La désorption des composés piégés dans la cartouche est une désorption thermique qui est assurée par l'ATD. Chauffée à 400°C, la cartouche est parcourue par un flux d'hélium dans le sens inverse du prélèvement. Les composés désorbés sont conduits par le gaz vecteur vers un piège composé de Carbo-pack B et y sont maintenus à température sub-ambiante le temps de la désorption de la cartouche, celle-ci durant 15 minutes. Une fois la désorption terminée, le piège est rapidement chauffé (désorption "flash") : alors que sa température initiale est de 10°C, il lui est appliqué un gradient de température de 40°C.s⁻¹ jusqu'à atteindre 350°C. Cette forte augmentation de température permet de désorber rapidement les composés qui sont cette fois antérieurement adsorbés dans le piège. Le flux d'hélium amène alors les composés gazeux vers la colonne du GC, grâce à une ligne de transfert qui le relie à l'ATD. La colonne utilisée est une CP-Sil-5CB (100% diméthylpolysiloxane) de la société Varian, d'une longueur de 60 m, d'un diamètre interne de 0,25 mm et de 1 µm d'épaisseur de film. Afin d'obtenir une séparation chromatographique de qualité, il convient de limiter la quantité de COV injectée dans la colonne. Un ratio de split est alors appliqué en sortie de piège, seul un septième de l'échantillon atteint la colonne. Placée dans un four, la colonne est soumise à une programmation de température afin d'optimiser la séparation des composés. Ainsi, un programme de température durant plus d'une heure est appliqué au four. Celui-ci démarre avec un palier à 35°C, température qui est maintenue pendant 15 minutes. La température augmente ensuite à une vitesse de 4°C.min⁻¹ jusqu'à 140°C. Puis, un nouveau gradient de température de 15°C.min⁻¹ est appliqué jusqu'à 250°C. Cette température finale est maintenue constante durant les 15 dernières minutes du programme.

Une fois les composés séparés, ils sont détectés grâce à un FID. La détection par FID est basée sur l'ionisation des composés organiques. Dès leur sortie de colonne, les composés organiques traversent une flamme alimentée par un mélange air-hydrogène et sont alors ionisés. Dès lors, ils sont détectés

par une électrode entourant la flamme. Il en résulte un courant électrique qui est reçu et amplifié par un électromètre, puis transformé en tension qui est enregistrée en fonction du temps. Un chromatogramme est finalement obtenu, comme illustré figure 24. Le détecteur FID est caractérisé par une grande sensibilité et une bonne linéarité sur une gamme de concentration importante pour la mesure de composés organiques. Il apparaît ainsi être un outil privilégié pour la mesure d'espèces organiques dans l'air ambiant.

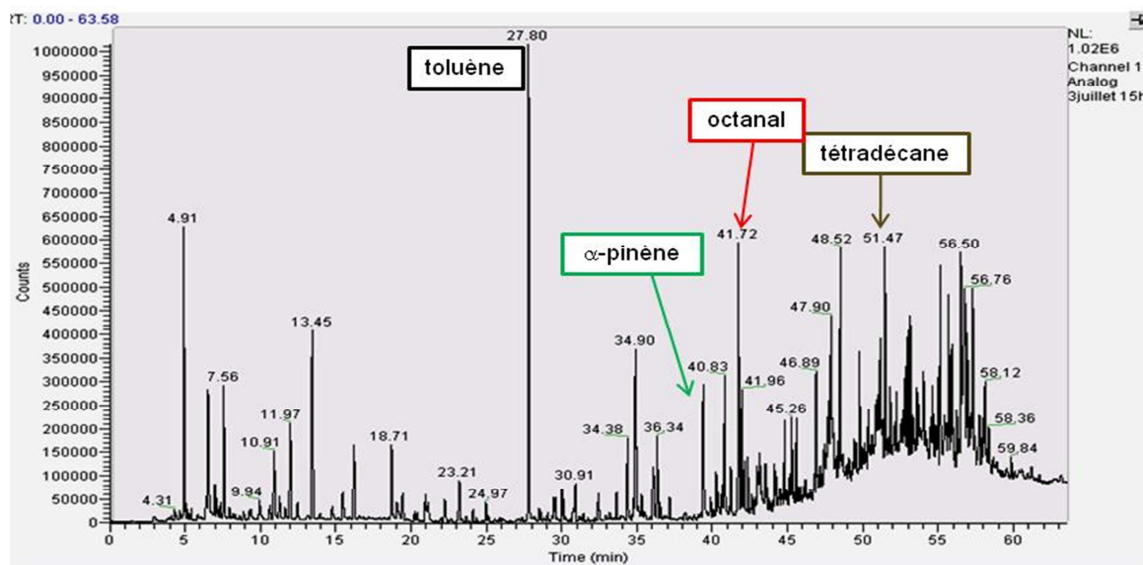


Figure 24 : Chromatogramme obtenu après analyse d'une cartouche échantillonnée lors de la campagne MEGAPOLI été (cartouche échantillonnée le 3 juillet 2009, entre 15h et 18h), et identification des pics correspondant au toluène, à l'α-pinène, à l'octanal et au tétradécane

Le détecteur FID étant connu pour la stabilité de son signal dans le temps, l'identification des pics observés sur le chromatogramme s'est appuyée sur une comparaison de leurs temps de rétention et de ceux des pics d'un chromatogramme obtenu lors de l'analyse d'une solution étalon, soit un mélange des espèces à renseigner. C'est par ailleurs à partir d'une gamme de solutions étalons que le facteur de réponse d'un composé au système chromatographique a été déterminé. Une courbe d'étalonnage reportant l'aire du pic d'un composé en fonction de sa masse dans une solution étalon donnée a pu être obtenue suite à l'analyse en GC-FID de l'ensemble des solutions de la gamme étalon ; le facteur de réponse correspond alors à la pente de la régression linéaire. Les solutions étalons sont des mélanges de composés liquides réalisés par gravimétrie ; la préparation d'une gamme de solutions étalons est illustrée en annexe 4. Ces mélanges sont vaporisés à 250°C à l'aide d'un injecteur chromatographique dédié. Un flux d'hélium circulant à un débit de 15 mL.min⁻¹, les composés

vaporisés sont entraînés vers une ligne de transfert en silice désactivée, qui est maintenue à 200°C, puis jusqu'à une cartouche de Carbopack B et C pour y être adsorbés. Cette cartouche dopée étalon est alors analysée de la même façon que les cartouches utilisées pour les échantillonnages sur le terrain.

Finalement, une fois les composés identifiés, leur quantification peut avoir lieu en appliquant l'équation (18):

$$C_{i,\text{échantillon}} = \frac{A_i}{k_i \times V_{\text{air prélevé}} \times 1000} \quad (18)$$

avec $C_{i,\text{échantillon}}$ la concentration en composé i présent dans la cartouche échantillonnée ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), A_i l'aire du pic (unité d'aire, ua) du composé i , k_i le coefficient de réponse du détecteur FID pour le composé i ($\text{ua}\cdot\text{ng}^{-1}$) et $V_{\text{air prélevé}}$ le volume d'air prélevé lors de l'échantillonnage (m^3).

De la même façon que pour les analyses en HPLC-UV, il a fallu estimer la limite de détection de chaque composé. En appliquant la même procédure que pour les analyses en chromatographie liquide (équation (17)), des limites de détection comprises entre 1 et 24 ppt suivant les espèces ont été déterminées pour cette méthode.

3.2.3. Contrôle qualité des analyses

L'utilisation d'un coefficient de réponse unique d'un composé pour un outil analytique, et ce pendant la période correspondant à l'ensemble des analyses des différentes cartouches utilisées lors des campagnes MEGAPOLI, nécessite un contrôle permanent de la stabilité de la réponse des analyseurs. Des outils analytiques aux réponses non reproductibles peuvent en effet altérer la qualité des données. C'est ainsi que, pour chaque composé, un suivi de la réponse a été réalisé par l'établissement d'une carte de contrôle à partir des analyses à intervalles réguliers d'une cartouche étalon. Il s'agit d'identifier les écarts à un coefficient de réponse moyen déterminé initialement, sachant que des variations maximales de plus ou moins 20% sont admises. Un exemple de carte de contrôle est illustré par la figure 25. La carte de contrôle de l'o-xylène met ainsi en évidence une très bonne reproductibilité de l'analyse en ATD-GC-FID de ce composé, avec un seul point de contrôle présentant un écart de plus de 20% en l'espace de six mois d'utilisation de la chaîne analytique.

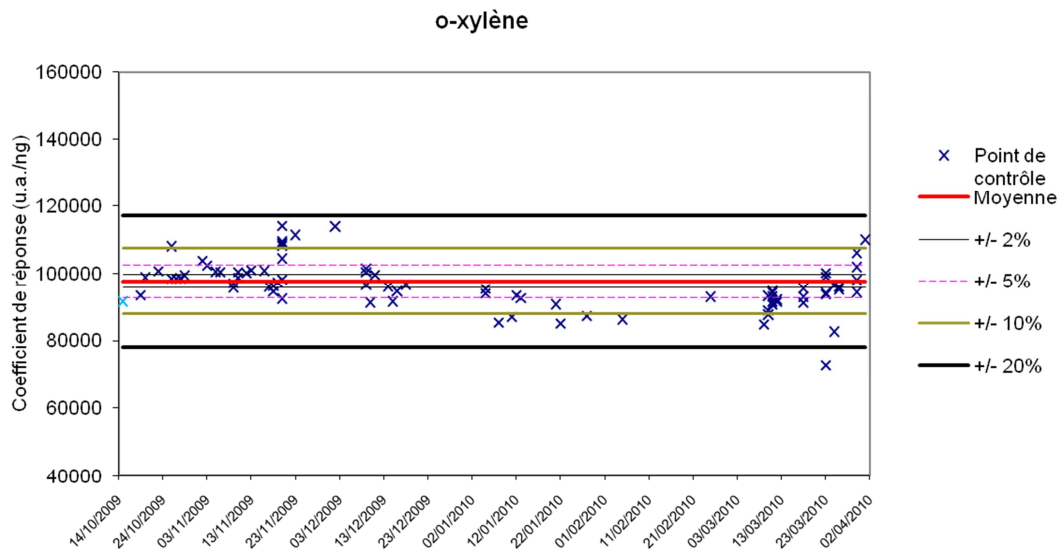


Figure 25 : Carte de contrôle de l'analyse de l'o-xylène par ATD-GC-FID

Si un écart de moins de 20 % est toléré et permet de continuer l'analyse des échantillons, un écart de plus de 20% indique un problème au niveau de la chaîne analytique. Les analyses doivent alors être arrêtées et l'origine de l'écart identifiée. C'est ainsi qu'un problème a été mis en évidence au cours de l'analyse des cartouches de prélèvement de la campagne été, et ce spécifiquement avec les aldéhydes. Pour illustrer ce cas de figure, la carte de contrôle de l'octanal est présentée à la figure 26. Si la carte de contrôle est satisfaisante au début de son établissement, la fin montre une déviation importante de la réponse de l'ATD-GC-FID, au-delà des 20% tolérés. Les problèmes analytiques sont d'ailleurs illustrés par les chromatogrammes de la figure 27. Les évolutions de la résolution des pics de l'octanal et du β -pinène y sont présentées. Ainsi, pour des échantillons contenant de faibles masses de composés, comme ici où $m_{\text{octanal}} = 15 \text{ ng}_{\text{tube}}$ environ, un élargissement et une diminution de la hauteur des pics peuvent-être constatés.

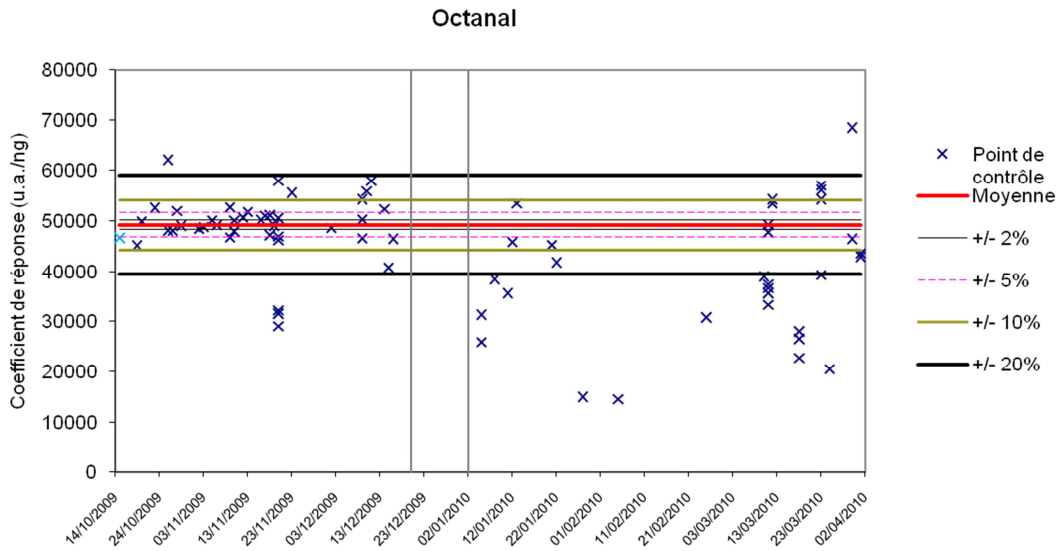


Figure 26 : Carte de contrôle de l'octanal mesuré par l'ATD-GC-FID

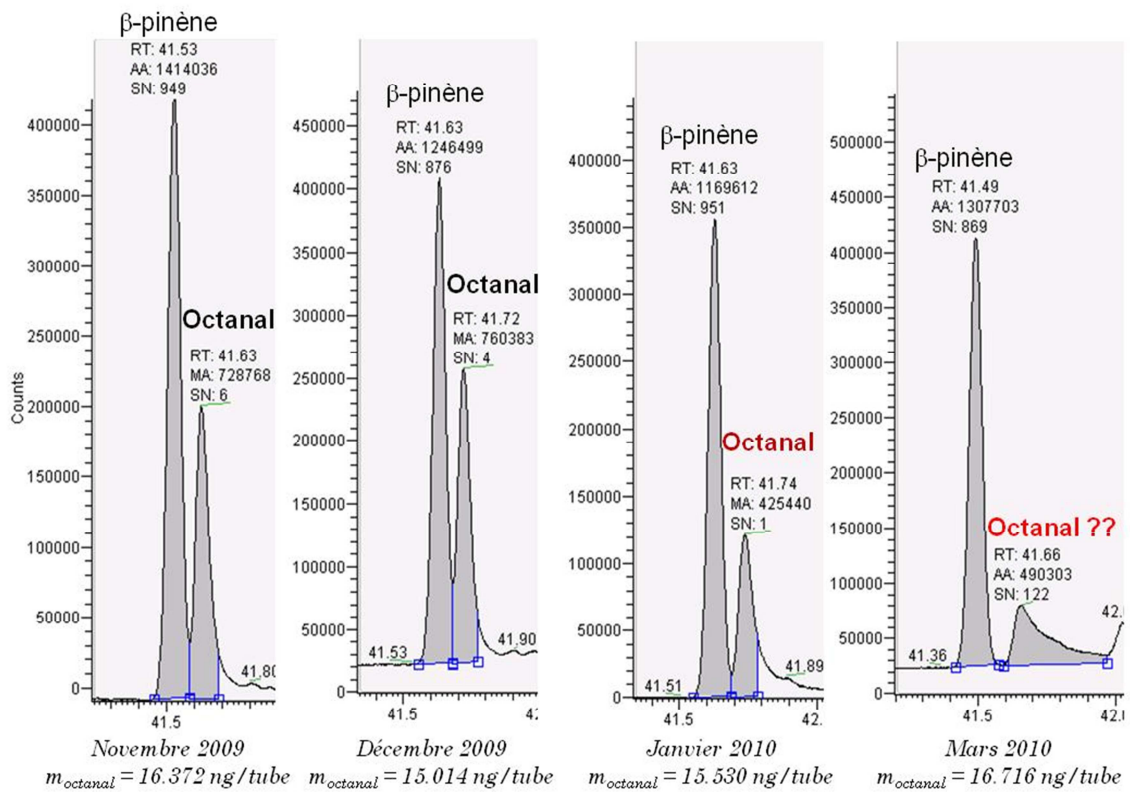


Figure 27 : Évolution de la résolution des pics de l'octanal et du b-pinène au cours du temps

Un ensemble d'interventions ont donc été effectués sur la chaîne ATD-GC-FID tel que le remplacement du piège de l'ATD, le changement des paramètres de désorption ou encore de la programmation en température de la colonne. Finalement, c'est en changeant la colonne Cpsil 5 CB par une Rtx-1 que le problème a pu être résolu. Cependant, les deux colonnes présentant des caractéristiques différentes (tableau 10), il a fallu accompagner ce changement par la mise au point d'une nouvelle programmation de température, présentée en annexe 5, pour une séparation optimale des composés analysés. Par ailleurs, de nouveaux coefficients de réponse et des nouvelles limites de détection ont été déterminées, et une nouvelle carte de contrôle établie. Le tableau 11 présente ainsi les limites de détection déterminées pour chaque espèce.

Tableau 10 : Caractéristiques des colonnes chromatographiques utilisées en GC-FID

	Ancienne colonne	Nouvelle colonne
Type de colonne	Cpsil 5 CB	Rtx-1
Longueur	60 m	105 m
Diamètre interne	0,25 μm	0,53 μm
Épaisseur de film	1 μm	3 μm

Tableau 11 : Limites de détection (ppt) des composés selon la colonne chromatographique

Composé	Colonne Cpsil 5 CB	Colonne Rtx-1
Toluène	2.0	3.4
Ethylbenzène	2.2	3.0
m,p-xylènes	2.4	3.2
o-xylène	2.1	3.0
Nonane	1.7	2.5
Décane	1.3	2.2
Undécane	1.0	2.0
Dodécane	1.3	1.9
Tridécane	1.1	1.7
Tétradécane	1.4	1.6
Pentadécane	1.3	1.5
Hexadécane	1.8	1.4
Hexanal	14.4	6.3
Heptanal	17.0	5.6
Octanal	8.5	5.1
Nonanal	23.9	4.5
Décanal	3.2	4.1
α-pinène	2.0	4.7
β-pinène	2.0	4.7
Limonène	1.7	4.7
Camphène	2.3	4.5

3.2.4. Tests de conservation

De nombreux facteurs ont ralenti l'analyse des cartouches, à l'instar des problèmes analytiques précédemment discutés. En plus des problèmes analytiques, le nombre important de cartouches à analyser, soit 250 par campagne, la durée d'une analyse, qui dure plus d'une heure par cartouche, et la disponibilité de l'instrument analytique n'ont pas permis d'analyser l'ensemble des cartouches sur de courts délais. L'analyse des cartouches s'est étendue sur près d'une année. Dès lors, l'analyse différée des cartouches d'adsorbant utilisées sur le terrain soulève la question de la conservation, et plus exactement de celle des composés qui y sont piégés. En effet, les prélèvements ne peuvent s'affranchir des composés autres que les espèces organiques ciblées, tels que l'eau ou d'autres espèces potentiellement piégées sur la cartouche et qui peuvent alors dégrader les composés d'intérêt dans la cartouche. Il faut donc pouvoir évaluer la stabilité dans le temps des composés adsorbés. Pour cela, des tests de conservation ont été menés. Il s'agit d'observer l'évolution de la quantité d'un composé après 3, 9 et 12 mois de conservation, ce qui correspond aux délais d'analyse des cartouches des campagnes de mesure. Les cartouches utilisées dans ces tests sont des cartouches qui ont été échantillonnées à Douai (France) puis dopées avec une solution étalon contenant 20 ng de chaque composé. De cette façon, les tests de conservation ont été réalisés avec une matrice air ambiant et des niveaux de concentration significatifs.

La figure 28 présente les résultats des tests de conservation pour quatre composés : les m,p-xylènes, l'hexadécane, le limonène et l'hexanal. La figure 28 a été construite de telle sorte que l'évolution temporelle des aires des pics, et donc des concentrations contenues dans les cartouches conservées, puisse être étudiée relativement à une référence t+0 mois. Pour un composé donné, la référence correspond à la moyenne des aires de pic relevées suite à l'analyse de quatre cartouches analysées en ATD-GC-FID aussitôt leur dopage réalisé. L'incertitude liée à cette moyenne a été calculée à partir de leur écart-type. Pour les données à t+X mois (X=3, 9 ou 12), les aires présentées sont des aires moyennes de deux cartouches, tandis que l'incertitude associée est la même que celle des données de référence. Les tests de conservation de l'ensemble des composés sont présentés à l'annexe 6.

La figure 28 indique que certains composés sont caractérisés par une variabilité importante. En effet, alors que les quatre cartouches de référence présentent des concentrations identiques en un COG donné, les aires de pic peuvent varier jusqu'à 20%, comme cela est le cas pour l'hexadécane et le limonène. La variabilité affichée par l'hexanal est légèrement moins importante, celle-ci étant comprise entre 11% et 17%. Les m,p-xylènes présentent une variabilité nettement plus faible, inférieure à 10%. D'une manière générale, bien qu'il existe des exceptions au sein de chaque famille, les composés carbonylés et les terpènes sont caractérisés par des variabilités importantes, au contraire des composés aromatiques et même des alcanes linéaires, dont la plupart présentent des variabilités inférieures à 10% (annexe 6).

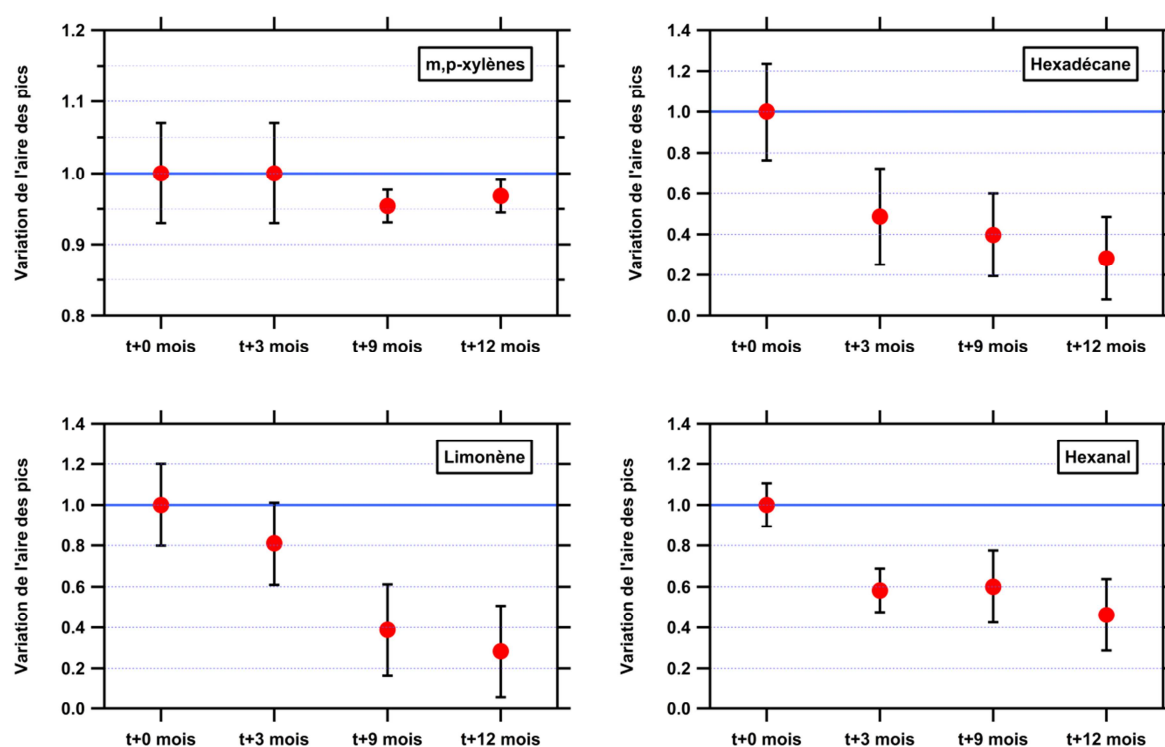


Figure 28 : Évolution des concentrations des m,p-xylènes, de l'hexadécane, du limonène et de l'hexanal dans les cartouches après 3 mois, 9 mois et 12 mois de conservation.

Outre une variabilité, la conservation des composés dans les cartouches apparaît propre à chacune des espèces. Ainsi, l'hexadécane, le limonène et l'hexanal présentent une diminution de la masse de plus de 50% dans les cartouches après 12 mois de conservation. La décroissance étant plus ou moins rapide selon le composé, les concentrations du limonène dans la cartouche diminuent de 20% après 3 mois de conservation, celles de l'hexanal sont inférieures de 40% aux concentrations mesurées à t+0mois. Les m,p-xylènes se distinguent une fois de plus des autres composés en présentant une très bonne stabilité des concentrations, et ce même 12 mois après le dopage des cartouches.

Finalement, à l'exception des composés aromatiques qui sont très bien conservés sur au moins 12 mois, les tests de conservation laissent apparaître une évolution importante des concentrations des COG dans les cartouches. Mais les tests de conservation ont par ailleurs mis en évidence une variabilité importante des concentrations de référence. Pour certains composés, la mauvaise conservation des quantités prélevées peut alors être le fait de leur forte variabilité. Ces tests indiquent donc qu'une détermination approfondie des incertitudes associées à la mesure indirecte des composés gazeux est nécessaire.

4. Incertitude sur les mesures indirectes

La mesure des COG implique différentes étapes, toutes soumises à différents facteurs d'influence. Pour une analyse objective des observations, il semble alors indispensable d'évaluer l'incertitude associée à chaque mesure. Comme exposé précédemment, la concentration en composé i est fonction non seulement de la masse de composé i piégée sur la cartouche mais aussi du volume de prélèvement (équations (16) et (18)). De ce fait, l'incertitude associée sera fonction des incertitudes liées à ces deux grandeurs. Mais pour chacune de ces grandeurs, les sources d'incertitudes sont nombreuses, rendant leur recensement difficile. La méthode des 5M (guide AFNOR) permet d'obtenir un inventaire des incertitudes qui se veut être le plus exhaustif possible. Cette méthode d'analyse permet en effet d'identifier l'ensemble des causes possibles d'erreurs liées à cinq grandes familles de facteurs : le milieu, la matière, la main d'œuvre, les moyens et la méthode d'analyse. Sa représentation graphique permet de représenter de manière synthétique le lien entre les causes et leurs effets. Le diagramme des causes et effets affectant la mesure des composés sur cartouche de Carbo-pack B et C est illustré à la figure 29.

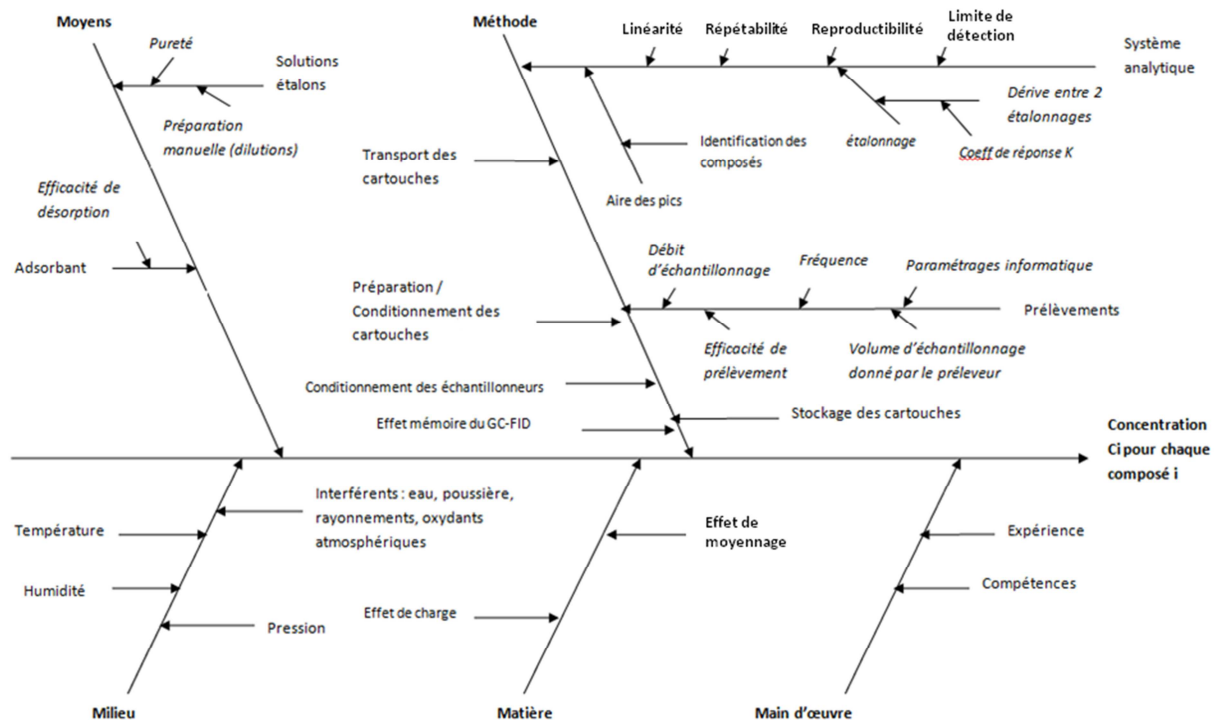


Figure 29 : Diagramme des causes et effets du processus de mesure de la concentration d'un composé sur cartouche de Carbo-pack B et C.

L'examen du diagramme permet donc d'identifier les sources d'incertitudes ayant un impact sur la masse de composé i ou sur le volume de prélèvement.

Une fois identifiées, les sources d'incertitudes doivent être quantifiées et combinées pour obtenir l'incertitude $u(y)$ sur le résultat final par application de la loi de propagation des variances, qui est définie par l'équation (19) :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} \right]^2 \times u^2(x_i) \quad (19)$$

avec y une mesure fonction de x_n paramètres supposés indépendants telle que : $y=f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$ et $u^2(x_i)$ la variance associée à la grandeur x_i . Notons que la racine carrée de la variance correspond à l'incertitude type sur la grandeur x_i . Ainsi, dans le cas de nos mesures, y représente la concentration d'un composé i , et $m_{i,mes}$ la masse de composé i piégée dans la cartouche ainsi que V le volume de prélèvement les paramètres x_1 et x_2 .

Finalement, l'incertitude type composée qui est associée à la concentration d'un composé i s'écrit selon l'équation (20) :

$$u^2(C_i) = \left(\frac{1}{V} \right)^2 \times u^2(m_{i,mes}) + \left(\frac{-m_{i,mes}}{V^2} \right)^2 \times u^2(V) \quad (20)$$

où $u^2(V)$ est la variance associée au volume de prélèvement V et $u^2(m_{i,mes})$ la variance associée à la masse $m_{i,mes}$ de composé i piégée sur la cartouche. Finalement, on obtient l'équation (21) :

$$\frac{u^2(C_i)}{C_i^2} = \frac{u^2(m_{i,mes})}{m_{i,mes}^2} + \frac{u^2(V)}{V^2} \quad (21)$$

qui permet de déterminer l'incertitude type relative sur la concentration ; celle-ci est obtenue par la racine carrée de l'équation (21).

Il s'agit alors de déterminer les incertitudes associées à ces deux grandeurs, le volume de prélèvement et la masse de composé piégée. Pour cela, nous nous sommes appuyés sur le guide AFNOR (2008) et l'EURACHEM (2000), ouvrages de référence pour le calcul des incertitudes. En effet, chacun d'eux présente une méthodologie d'estimation des incertitudes dans les mesures analytiques. Le guide AFNOR est par ailleurs spécifique à la mesure d'un COV, le benzène, dans l'air ambiant. La suite de ce chapitre exposera donc les différentes étapes que j'ai suivies pour la détermination des incertitudes liées à la mesure indirecte des COG sur les deux supports d'adsorbant, le mélange de Carbo-pack B et C, et la DNPH.

4.1. Estimation des incertitudes sur le volume de prélèvement

C'est à partir du débit et de la durée d'échantillonnage que le volume prélevé peut être obtenu selon l'équation (22) :

$$V = D \times t \quad (22)$$

avec D le débit de prélèvement, et t le temps de prélèvement.

Au regard de cette expression, l'incertitude sur le volume de prélèvement doit être déterminée après avoir évalué celle liée au débit et celle liée au temps de prélèvement. En appliquant la loi de propagation des variances (équations (19)) à (21)), et en considérant que le temps t et le débit D sont indépendants, l'incertitude type composée associée au volume de prélèvement est alors définie par l'équation (23) :

$$u^2(V) = D^2 \times u^2(t) + t^2 \times u^2(D) \quad (23)$$

où $u^2(t)$ la variance associée au temps de prélèvement et $u^2(D)$ est la variance associée au débit.

4.1.1. Incertitude liée au débit de prélèvement

Selon le constructeur des préleveurs automatiques, TERA-Environnement, les débits appliqués aux RDM connaissent une variation de leur stabilité et de leur justesse de $\pm 3\%$. Afin de vérifier cette donnée du constructeur, des mesures de débit sur une des voies du préleveur ont été menées, et ce sur une durée de 3h pour un débit de consigne de $215 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, débit appliqué pour le prélèvement des composés sur cartouches de Carbopack B et C lors des campagnes de mesure MEGAPOLI. Alors que le préleveur mesure le débit et enregistre les valeurs toutes les 2,25 minutes, un débitmètre de référence Drycal a permis de relever les valeurs toutes les 3 minutes, et ce pendant toute la durée du prélèvement. La figure 30 présente l'évolution des débits mesurés par le préleveur automatique et le Drycal pendant cette durée d'échantillonnage. Les débits mesurés par le préleveur automatique sont effectivement compris dans l'intervalle de tolérance renseigné par le constructeur, soit $\pm 3\%$ du débit de consigne. Par ailleurs, une fois le débit stabilisé, les valeurs affichées par le Drycal se trouvent elles-aussi dans cet intervalle, confirmant là encore le respect de l'intervalle de tolérance par les RDM. Notons qu'aux environs de la minute 150, le Drycal a été débranché avant d'être branché à nouveau 5 minutes plus tard. Cette manipulation explique les débits en baisse à la fin de la période de mesure, en plus des données manquantes durant 5 minutes.

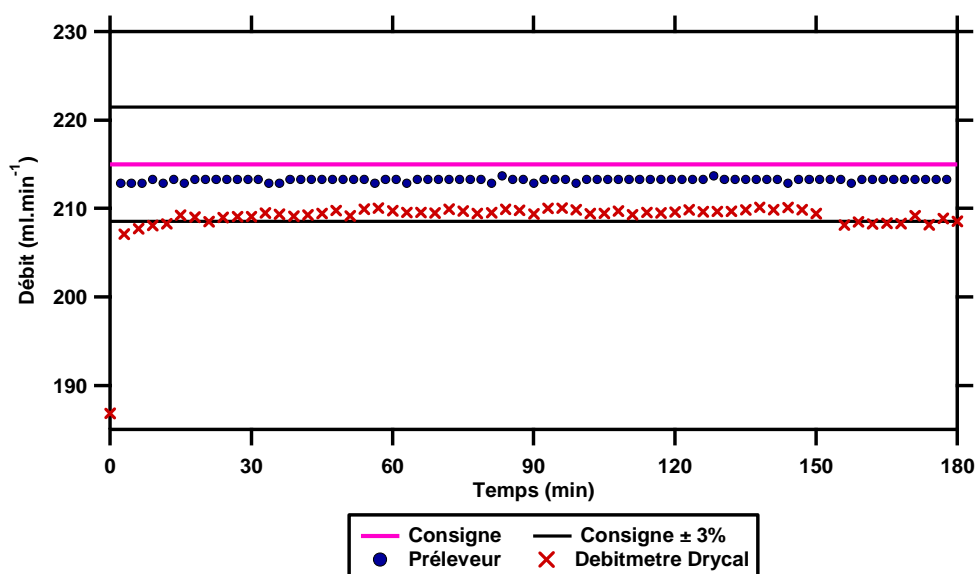


Figure 30 : Évolution du débit du préleveur sur la durée d'une séquence de prélèvement

A partir de la tolérance fournie par le constructeur, la variance $u^2(D)$ peut être formalisée selon l'équation (8) :

$$u^2(D) = \left(\frac{3\% \times \overline{\text{débit}}_{\text{préleveur automatique}}}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (24)$$

où la valeur de 3% est la tolérance du constructeur TERA-Environnement sur le contrôle périodique du débit de prélèvement et $\overline{\text{débit}}_{\text{préleveur automatique}}$ le débit moyen mesuré par le préleveur automatique. En considérant un $\overline{\text{débit}}_{\text{préleveur automatique}}$ égal à $213,21 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, correspondant à la moyenne des débits mesurés par le préleveur lors de la vérification de la tolérance, pour les prélèvements sur cartouches de Carbopack B et C, l'incertitude type sur le débit de prélèvement est alors :

$$u(D) = 3,69 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$$

Finalement, l'incertitude relative sur le débit s'élève à 1,73%.

4.1.2. Incertitude liée au temps de prélèvement

Lors des campagnes de terrain MEGAPOLI, les prélèvements ont été effectués sur des périodes de 180 minutes, avec une marge d'erreur estimée à deux minutes. Dès lors, la variance liée au temps de prélèvement sur l'un des deux types d'adsorbant est donnée par la formule suivante (EURACHEM, 2000) :

$$u^2(t) = \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^2$$

portant finalement l'incertitude type sur t à :

$$u(t) = 1,15 \text{ min}$$

ce qui représente 0,64% du temps de prélèvement.

4.1.3. Incertitude finale sur le volume

L'incertitude type composée associée au volume de prélèvement est donc obtenue à partir de l'équation de la variance (équation (23)). Pour un prélèvement sur cartouche de Carbo-pack B et C, à un débit moyen de $213,21 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, renseigné par le préleveur automatique, pendant 180 minutes, l'incertitude type s'élève alors à :

$$u(V) = 708,85 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$$

correspondant à 1,85% du volume prélevé.

En ce qui concerne les prélèvements sur cartouche de DNPH, l'incertitude relative sur le volume de prélèvement a été majorée et fixée à 5%, car ce type d'adsorbant entraîne une plus grande difficulté pour le préleveur à maintenir constant le volume échantillonné en raison de la perte de charge importante qui caractérise ce type de cartouche.

4.2. Estimation des incertitudes sur la masse de composé i piégée sur une cartouche de Carbo-pack B et C

L'incertitude sur $m_{i,\text{mes}}$, la masse de composé i piégée sur une cartouche de Carbo-pack B et C et mesurée par thermodesorption suivie d'une analyse en chromatographie gazeuse, fait intervenir de nombreux paramètres. En effet, selon le guide AFNOR (2008), la masse de composé qui est déduite de la courbe d'étalonnage doit être associée à un facteur lié à la linéarité de la courbe d'étalonnage, un

autre lié à la sélectivité des pics sur les chromatogrammes, un troisième lié à la masse en composé i présent dans l'étalon et enfin, à un dernier facteur concernant la reproductibilité de la mesure afin d'obtenir $m_{i,mes}$. De ce fait, l'incertitude sur $m_{i,mes}$ doit prendre en compte ces différents éléments impactant la justesse de la valeur, et sa variance s'écrit selon l'équation (25) :

$$\frac{u^2(m_{i,mes})}{m_{i,mes}^2} = \frac{u^2(m_{i,linéarité})}{m_{i,linéarité}^2} + \frac{u^2(X_{i,sélectivité})}{X_{i,sélectivité}^2} + \frac{u^2(m_{i,étalon})}{m_{i,étalon}^2} + \frac{u^2(X_{i,reproductibilité})}{X_{i,reproductibilité}^2} \quad (25)$$

La suite de ce chapitre est ainsi consacrée à la détermination de chacun de ces termes.

4.2.1. Incertitude-type relative sur la linéarité

L'incertitude-type de linéarité est déterminée à partir de l'écart maximal entre la droite des moindres carrés et les points expérimentaux. L'incertitude type pour un composé i est telle que (AFNOR, 2008) :

$$\frac{u_{i,linéarité}^2}{m_{i,linéarité}^2} = \left(\frac{1}{3}\right) \times (R_{i,linéarité})^2 \quad (26)$$

avec $R_{i,linéarité}$ l'écart de linéarité maximum.

Les incertitudes-type relatives sur la linéarité pour les composés prélevés sur cartouche de Carbo-pack B et C varient entre 0,5% (undécane) et 31,4% (tridécane).

4.2.2. Incertitude-type relative sur la sélectivité

L'incertitude sur la sélectivité dépend de la manière d'identifier et d'isoler les pics sur les chromatogrammes par rapport à des interférents. D'après la norme AFNOR (2008), la séparation chromatographique est optimisée si la résolution entre deux pics successifs est supérieure à 1. L'expression de la résolution R , dont l'unité est la s^{-1} , est donnée par l'équation (27) :

$$R = \frac{\Delta t_r}{0,85 \times h_B \times h_I} \quad (27)$$

où Δt_r est la différence entre le temps de rétention du composé sélectionné et celui de l'interfèrent (s), h_B la largeur du pic à mi-hauteur pour le composé sélectionné (s) et h_I la largeur du pic à mi-hauteur pour l'interfèrent (s).

Si R est supérieure à 1, les pics sont alors considérés comme étant bien séparés. Dans ce cas, $u_{i,sélectivité}^2$ est égal à 0. Sinon, on obtient $\frac{u_{i,sélectivité}^2}{X_{i,sélectivité}^2}$ en calculant le rapport entre un écart-type et une moyenne sur R calculés à partir de 7 chromatogrammes.

Finalement, seuls l'octanal et le β -pinène (figure 27) ont une incertitude liée à une sélectivité non nulle. L'incertitude liée à la sélectivité de ces deux composés s'élève à 1,3%.

4.2.3. Incertitude-type sur les étalons

La détermination des incertitudes relatives sur les étalons est de loin l'étape la plus fastidieuse de tout ce processus. En effet, une solution étalon est un mélange de n composés dans un solvant. On se doit alors de tenir compte des masses de chacun des n composés ainsi que de leur masse volumique, les solutions étalons étant préparées par gravimétrie (annexe 4).

Afin de déterminer les incertitudes type sur les étalons $\frac{u^2(m_{i,étalon})}{m_{i,étalon}^2}$, la loi de propagation des variances est appliquée (équation (19)), en considérant :

$$m_{i,étalon} = f(m_{solvant}, m_1, m_2, \dots, m_n, \rho_{solvant}, \rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n) \quad (28)$$

et les variances associées aux masses de solvant dans les différentes solutions étalons :

$$u^2(m_{solvant_solution\ mère}) = u^2(m_{solvant_solution\ fille}) = u^2(m_{solvant_solution\ étalon}) \quad (29)$$

m_i étant la masse de composé i introduite dans la solution étalon et ρ_i sa masse volumique.

Par ailleurs, il faut noter que les $u^2(m_x)$, pour un composé i ou pour le solvant, sont fonction des différents instruments utilisés lors de la préparation des étalons et de leur injection dans le système d'analyse, à savoir la balance et la seringue. Leur expression est donnée par l'équation (30) telle que :

$$u^2(m_x) = u_{justesse}^2(m_x) + u_{répétabilité}^2(m_x) + u_{résolution}^2(m_x) \quad (30)$$

- La justesse :

Une incertitude sur les étalons liée à la justesse de la seringue peut être déterminée. Pour cela, l'incertitude renseignée par le constructeur est utilisée. Celle-ci s'élève à 1% du volume prélevé. L'incertitude liée à la justesse de la seringue est alors déterminée par l'équation (31) telle que :

$$u_{\text{justesse}} = \left(\frac{0,01 \times m_{x,\alpha}}{\sqrt{3}} \right) \quad (31)$$

avec m_x masse de composé x se trouvant dans l'étalon α (en g). L'incertitude liée à la justesse des étalons représente donc 0,57% de la masse m_x .

- La répétabilité :

La répétabilité de la mesure des étalons tient compte des éventuelles évaporations qui peuvent survenir entre deux ajouts de composés dans le flacon lors de leur préparation. La variance $u_{\text{répétabilité}}^2(m_x)$, identique pour tous les composés de l'étalon, a été déterminée par les pesées d'un flacon contenant 15 mL de cyclohexane, 100 μ l de toluène et 100 μ l d'hexadécane. Il s'agit alors d'un mélange contenant à la fois le solvant utilisé pour la préparation des solutions étalons, l'espèce la plus volatile et au contraire celle la moins volatile. Dix pesées de ce mélange ont été effectuées, celles-ci ayant été entrecoupées par des ouvertures du flacon sous la hotte d'aspiration un court instant. Les conditions de manipulation étaient ainsi proches de celles rencontrées lors de la préparation des solutions étalons. Finalement, $u_{\text{répétabilité}}(m_x)$ correspond à l'écart-type entre ces 10 mesures et s'élève à :

$$u_{\text{répétabilité}} = 3,77 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

Ce qui représente seulement 0,03% de la masse moyenne calculée à partir des dix pesées du mélange.

- La résolution de la balance :

La balance ayant une résolution de l'ordre du dixième de milligramme, la variance liée à la résolution de la balance est déterminée par l'équation (32) :

$$u_{\text{résolution}}^2 = \left(\frac{0,0001}{2\sqrt{3}} \right)^2 \quad (32)$$

et équivaut à :

$$u_{\text{résolution}} = 2,89 \cdot 10^{-5} \text{ g}$$

L'incertitude associée à la résolution de la balance apparaît ainsi négligeable comparée à celle de associée à la répétabilité.

Finalement, la justesse des étalons est la composante présentant l'incertitude la plus importante. Dès lors, l'incertitude type relative associée aux étalons s'élève à 0,57% de la masse des composés constituant la solution étalon.

4.2.4. Incertitude-type relative sur la reproductibilité

L'analyse des cartes de contrôle a été nécessaire pour pouvoir déterminer l'incertitude type relative sur la reproductibilité. En effet, à partir du suivi de la réponse d'un composé pour un appareil analytique donné, un écart-type et une moyenne ont été calculés. Leur rapport est ainsi égal à l'incertitude type relative $u_{\text{reproductibilité}}$. Ainsi, l'incertitude type relative sur la reproductibilité varie entre 2,7% (éthylbenzène) et 25,7% (nonanal). D'une manière générale, les aldéhydes C₆-C₁₀ présentent les incertitudes types relatives sur la reproductibilité les plus élevées ; leur incertitude sur la reproductibilité est supérieure à 15%.

4.2.5. Bilan des incertitudes sur la masse de composé *i*

L'incertitude sur la masse de composé *i* mesuré sur cartouche de Carbopack B et C présente des contributions variables selon les composantes, et selon les espèces, comme l'illustre la figure 31. En effet, des quatre facteurs identifiés comme source d'incertitude sur la masse de composé *i*, la reproductibilité de l'analyse d'une cartouche est la plus grande source d'incertitude. Cette prépondérance est très marquée pour l'hexadécane, et l'ensemble des aldéhydes, la reproductibilité semblant se dégrader pour les composés à la masse molaire élevée. La linéarité est la deuxième source d'incertitude sur les masses de composés adsorbées. Dans l'ensemble, la famille des aldéhydes présente les incertitudes liées à la linéarité les plus élevées. Avec le limonène et surtout le tridécane, les aldéhydes sont caractérisés par des incertitudes relatives sur la linéarité supérieures à 10%. Les incertitudes liées aux étalons et à la sélectivité apparaissent finalement négligeables.

Des différents composés prélevés au moyen de cartouches de Carbopack B+C, les aldéhydes sont ceux présentant les incertitudes relatives sur la masse les plus importantes. L'hexadécane et le tridécane présentent des incertitudes aussi importantes que celles des aldéhydes. En revanche, les composés aromatiques sont ceux aux incertitudes les plus faibles.

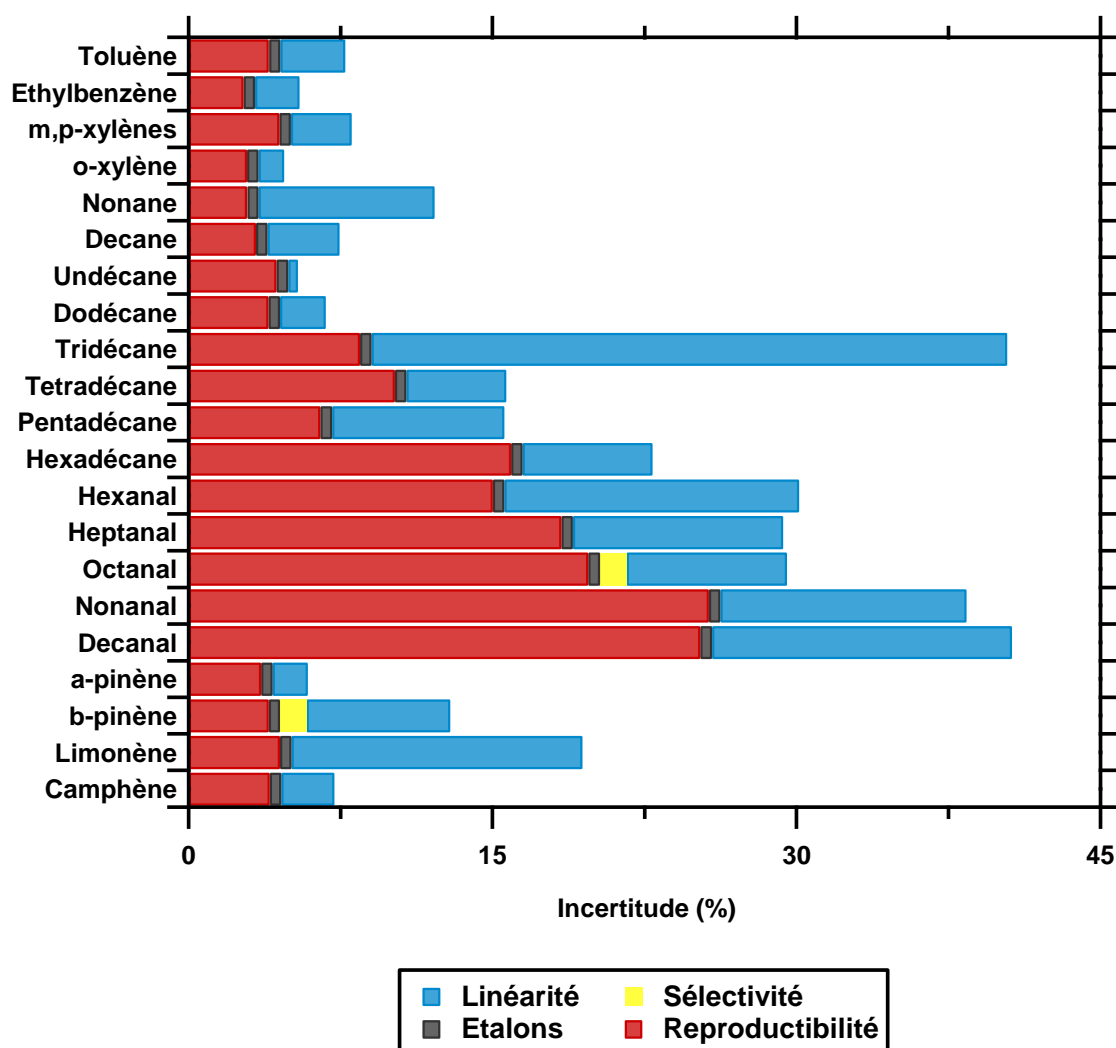


Figure 31 : Histogramme de la répartition des incertitudes des différentes composantes de l'incertitude sur la masse des COG prélevés sur Carbopack B et C

4.2.6. Incertitude relative finale sur la concentration de composé *i*

Finalement, une fois toutes ces sources d'incertitudes quantifiées, l'équation (25) pour le calcul des incertitudes liées à la masse de composé *i* piégée sur la cartouche peut être appliquée. Par la suite, l'incertitude-type relative à la concentration C_i est déterminée à partir de la racine carrée de l'équation (21).

Le tableau 12 présente les valeurs de $u(C_i)$, l'incertitude type relative sur la concentration C_i pour chaque espèce mesurée sur Carbopack B et C. Des incertitudes relatives inférieures à 10% sont observées pour l'ensemble des composés aromatiques ainsi que pour les terpènes, à l'exception du limonène, et les alcanes C_9 - C_{12} . Au-delà de 12 atomes de carbone, les alcanes présentent des incertitudes relatives supérieures à 10%. Les n-aldéhydes C_6 - C_{10} sont caractérisés par les incertitudes

$u(C_i)$ les plus importantes, après celle du tridécane : en moyenne, leur incertitude relative sur la concentration s'élève à 24,3% en raison de la mauvaise reproductibilité des analyses en ATD-GC-FID.

Tableau 12 : Incertitude relative sur la concentration, $u(C)$, de composés organique mesurés sur cartouches de Carbopack B et C

Composé	Incertitude sur la concentration (%)
Toluène	5,4
Ethylbenzène	4,0
m,p-xylènes	5,7
o-xylène	3,7
Nonane	9,4
Décane	5,3
Undécane	4,8
Dodécane	4,9
Tridécane	32,6
Tetradécane	11,5
Pentadécane	10,9
Hexadécane	17,3
Hexanal	21,0
Heptanal	21,2
Octanal	21,4
Nonanal	28,5
Decanal	29,3
α -pinène	4,4
β -pinène	8,4
Limonène	15,2
Camphène	5,1

4.3. Estimation des incertitudes sur la masse de composé i piégée sur une cartouche de DNPH

De la même façon que pour les prélèvements sur cartouche de Carbopack B et C, l'incertitude sur la masse de composé i piégée sur une cartouche imprégnée de DNPH doit être estimée. D'après l'équation (15), la masse de composé i piégée sur une cartouche, $m_{i,mes}$, est fonction du volume d'éluat extrait de la cartouche après élution des composés ($V_{\text{éluat extrait}}$), du coefficient de réponse de la courbe d'étalonnage pour la composé i (k_i), de l'aire du pic associé au composé i et obtenu suite à l'analyse en HPLC-UV (A_i), et enfin de la masse de composé i présent dans les blancs des cartouches vierges (m_{blancs}). Dès lors, l'incertitude sur la masse $m_{i,mes}$ est fonction de ces différents paramètres et la

variance associée à la masse de composé i mesurée sur une cartouche de DNPH s'écrit selon l'équation (33) :

$$\frac{u^2(m_{i,mes})}{m_{i,mes}^2} = \frac{u^2(V_{\text{éluat extrait}})}{V_{\text{éluat extrait}}^2} + \frac{u^2(X_{i,\text{coefficient réponse}})}{X_{i,\text{coefficient réponse}}^2} + \frac{u^2(X_{i,\text{sélectivité}})}{X_{i,\text{sélectivité}}^2} + \frac{u^2(X_{i,\text{blanc}})}{X_{i,\text{blanc}}^2} \quad (33)$$

4.3.1. Incertitude-type relative sur le volume d'éluat extrait

Les composés carbonyles piégés dans les cartouches de DNPH sont élués par un volume d'acétonitrile qui est injecté dans la cartouche à l'aide d'une seringue. Mais le volume d'acétonitrile utilisé pour l'éluat est pesé pour connaître ce volume avec précision. Dès lors, les incertitudes liées à la balance doivent uniquement être prises en compte pour la détermination de l'incertitude sur le volume d'éluat extrait. Elles sont alors liées à la justesse et à la répétabilité des pesées, ainsi qu'à la résolution de la balance, telles que :

$$u^2(V_{\text{éluat extrait}}) = u_{\text{justesse}}^2(V) + u_{\text{répétabilité}}^2(m) + u_{\text{résolution}}^2(m) \quad (34)$$

Chacune de ces variances a été précédemment déterminée, au paragraphe 4.2.3 de ce même chapitre pour la détermination de l'incertitude sur les étalons pour l'analyse en ATD-GC-FID des cartouches de Carbo-pack B et C. De la même façon que l'incertitude sur ces derniers étalons, l'incertitude sur le volume d'éluat est égale à celle sur la justesse des pesées, et représente alors 0,57% de la masse du volume d'éluat extrait.

4.3.2. Incertitude-type sur le coefficient de réponse

C'est à partir d'une solution étalon commerciale, SUPELCO[®], que le coefficient de réponse de chaque composé est obtenu. Constituée de 17 phénylhydrazones de concentration 15 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, elle est utilisée pour la préparation de toute une gamme de solutions étalons aux concentrations différentes. Leur analyse permet alors d'obtenir une courbe d'étalonnage pour chacune des phénylhydrazones ; le coefficient de réponse pour les composés carbonyles correspondants peut alors être déterminé. Dès lors, l'incertitude liée au coefficient de réponse d'un composé carbonyle est associée à la linéarité de la courbe d'étalonnage, à la reproductibilité du coefficient de réponse et aux incertitudes associées aux concentrations certifiées des composés constituant la solution étalon SUPELCO[®].

- La linéarité :

L'incertitude liée à la linéarité des courbes d'étalonnage des composés analysés en HPLC-UV est déterminée de façon identique à celle sur les courbes d'étalonnage des composés analysés en ATD-GC-FID, c'est-à-dire par application de l'équation (26) (paragraphe 4.2.1 de ce chapitre). L'ensemble des COVO présentent des incertitudes sur la linéarité inférieures à 10% : l'incertitude la plus faible est celle associée à la courbe d'étalonnage de l'i-pentanal (0,9%), la méthyléthylcétone (MEK) présentant l'incertitude la plus élevée (7,1%).

- La reproductibilité :

L'analyse d'une solution étalon avant l'analyse d'un échantillon prélevé sur le terrain permet de contrôler la reproductibilité du coefficient de réponse. La variance associée à la reproductibilité a alors été calculée à partir de 36 analyses de solution étalons conduites durant 3 mois (entre mars et juin 2010). Pour chaque composé i , la variance est déterminée par l'équation (35) :

$$u_{i, \text{reproductibilité}}^2 = \left(\frac{\sigma_i}{\text{moyenne}_i} \right)^2 \quad (35)$$

où σ_i et moyenne_i sont respectivement l'écart-type et la moyenne des 36 concentrations mesurées pour le composé i . L'incertitude sur la reproductibilité est faible, variant entre 1,1% et 3,0%, les valeurs extrêmes étant associées respectivement au formaldéhyde et au 2,5-diméthylbenzaldéhyde.

- Concentrations des composés de la solution étalon :

La solution étalon commercialisée par SUPELCO® est fournie avec un certificat renseignant les concentrations des différentes espèces constituant le mélange. Alors que les concentrations s'élèvent à environ 15 µg/mL de solution, elles ont été estimées par des analyses multiples de la solution en HPLC-UV par le fabricant. La concentration d'un composé i correspond finalement à la concentration moyenne des différents résultats obtenus au cours de ces analyses. Ainsi, pour un composé i de la solution étalon, l'incertitude sur sa concentration est fonction de la justesse de la concentration. Elle est également fonction de la répétabilité des mesures qui ont servi à la détermination de la concentration moyenne. La variance sur la concentration des composés peut être déterminée selon l'équation (36) :

$$u^2(C_{i,\text{étalon}}) = u_{i,\text{justesse}}^2 + u_{i,\text{répétabilité}}^2 \quad (36)$$

La justesse des concentrations est dépendante de la justesse des masses de composés introduites dans la solution étalon, celle-ci ayant été préparée par gravimétrie. Le certificat accompagnant la solution étalon mentionne un écart toléré sur la concentration massique des espèces de $\pm 0,5\%$. Dès lors, la variance associée à la justesse de la concentration du composé i s'écrit selon l'équation (37) :

$$u_{i,\text{justesse}}^2 = \left(\frac{C_i \times 0,005}{\sqrt{3}} \right)^2 \quad (37)$$

ce qui représente une incertitude relative de 0,3% ;

La répétabilité des mesures est établie à partir de l'écart-type sur les concentrations utilisées pour le calcul de la concentration moyenne du composé i . Pour chaque composé de la solution, cet écart-type a été calculé par le fournisseur Sigma-Aldrich et apparaît sur le certificat de la solution étalon. La variance associée à la répétabilité est donc établie en suivant l'équation (38) :

$$u_{i,\text{répétabilité}}^2 = \sigma_i^2 \quad (38)$$

avec σ_i l'écart-type propre à la concentration moyenne du composé i .

La variance sur les concentrations des composés dans la solution étalon est déterminée par l'équation (36). Pour un composé i , son incertitude type relative sur la concentration des composés i dans la solution étalon est obtenue en calculant le rapport entre la racine carrée de sa variance et sa concentration $C_{i,\text{étalon}}$. Les concentrations des composés dans la solution étalon sont caractérisées par des incertitudes types relatives faibles, puisqu'elles sont comprises entre 0,3% et 0,9% pour les différents COVO.

Ainsi, en considérant les incertitudes liées à la linéarité des courbes d'étalonnage, à la reproductibilité des analyses de la solution étalon et aux concentrations des composés constituant cette dernière, les coefficients de réponse sont caractérisés par des incertitudes type relatives comprises entre 1,6% à 7,4%. Ces incertitudes sont finalement dominées par celles sur la linéarité et celles sur les concentrations des composés dans la solution étalon, l'incertitude sur la reproductibilité étant négligeable quel que soit le composé.

4.3.3. Incertitude-type relative sur la sélectivité

Par application de l'équation (27), seuls l'éthanal, le propanal et le 2,5-diméthylbenzaldéhyde ont une incertitude sur la masse piégée liée à une sélectivité non nulle. Leurs incertitudes s'élèvent respectivement à 10,3%, 6,4% et 11,5%.

4.3.4. Incertitude-type sur les blancs de cartouche

A partir des masses de composé i relevées dans les blancs de cartouches vierges, un coefficient de variation est calculé correspondant à l'incertitude-type relative $\frac{u(X_{i,blanc})}{X_{i,blanc}}$. L'incertitude relative sur les blancs de cartouche est dans l'ensemble très faible. Le propanal présente l'incertitude type relative la plus importante (1,8%). Parmi les autres COVO, il en est même qui sont caractérisés par une incertitude nulle sur les blancs de cartouche ; il s'agit du buténal, de la méthacroléine, des m,p-tolualdéhydes et du 2,5-diméthylbenzaldéhyde.

4.3.5. Bilan des incertitudes sur la masse de composé i

La figure 32 présente les incertitudes associées aux différentes sources d'incertitudes sur la masse de composé i piégée dans les cartouches de DNPH. Le coefficient de réponse est la source principale d'incertitudes sur la masse des composés i . Les incertitudes associées à cette composante dominant fortement les incertitudes sur les blancs de cartouches ainsi que sur le volume d'éluat. En revanche, pour l'éthanal, le propanal et le 2,5-diméthylbenzaldéhyde, seuls COVO à présenter une incertitude liée à la sélectivité de leur pic, l'incertitude liée à la sélectivité est la plus importante.

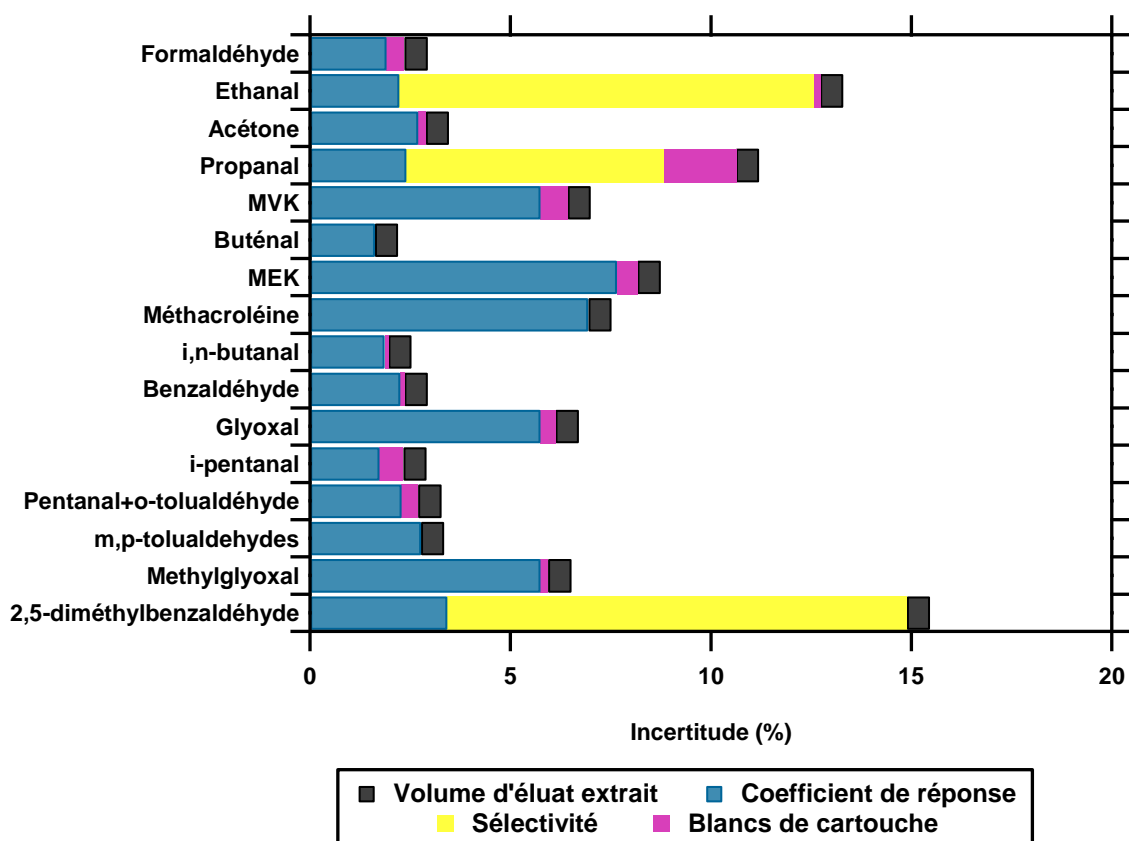


Figure 32 : Histogramme de la répartition des incertitudes des différentes composantes de l'incertitude sur la mesure des COVO sur cartouche de DNPH.

4.3.6. Incertitude relative finale sur la concentration de composé *i*

Les incertitudes liées à la masse de composé *i* piégée sur la cartouche de DNPH peuvent être calculées en appliquant l'équation (33). L'incertitude-type relative à la concentration C_i est déterminée à partir de la racine carrée de l'équation (21). Celles-ci sont présentées au tableau 13. Dans l'ensemble, les incertitudes associées à la concentration de COVO sont très peu élevées ; elles s'élèvent en moyenne à 4,8%. Les incertitudes type relatives des composés carbonylés, prélevés sur DNPH, sont comprises entre 1,8% (buténal) et 12,0% (2,5-diméthylbenzaldéhyde).

Tableau 13 : Incertitude relative sur la concentration des composés carbonylés mesurés sur cartouche de DNPH.

Composé	Incertitude sur la concentration (%)
Formaldéhyde	2,1
Éthanal	10,6
Acétone	2,3
Propanal	7,1
MVK	5,5
Butéanal	1,8
MEK	7,5
Méthacroléine	6,7
i,n-butanal	2,0
Benzaldéhyde	2,4
Glyoxal	5,5
i-pentanal	2,0
Pentanal+o-tolualdéhyde	2,3
m,p-tolualdéhyde	2,1
Méthylglyoxal	5,4
2,5-diméthylbenzaldéhyde	12,0

5. Conclusions

Dans le cadre du projet MEGAPOLI, de nombreux instruments ont été déployés au cours de deux campagnes de mesure afin de renseigner un maximum de polluants en trois sites de l'agglomération parisienne, dont le site périurbain du SIRTA.

Au SIRTA, la caractérisation des composés organiques gazeux et de la matière organique particulaire a été possible grâce à leur mesure directe et/ou indirecte, associée à celle de paramètres complémentaires, à savoir des indicateurs de la qualité de l'air et des données météorologiques. En ce qui concerne les composés organiques gazeux (COG), leurs mesures indirectes sur le terrain ont été réalisées à l'aide de préleveurs automatiques et sur deux types d'adsorbant solide, des cartouches de gel de silice imprégné de DNPH et des cartouches de noirs de carbone graphités Carbopack B et C. Une large gamme de composés gazeux (alcanes, terpènes, isoprène, composés carbonylés et composés aromatiques) a ainsi pu être renseignée. Chacune de ces méthodes chromatographiques ont permis la mesure des COG à des limites de détection très basses, comprises entre 1 ppt et 24 ppt pour les mesures par ATD-GC-FID et 10 ppt à 60 ppt pour celles en HPLC-UV. Mais les mesures indirectes présentent l'inconvénient de multiplier les étapes menant à la quantification des espèces et de rallonger les délais d'analyse des cartouches. J'ai alors mené des tests de conservation sur les cartouches de Carbopack B et C, leur analyse pouvant s'étendre sur près d'une année après leur prélèvement sur le terrain. Les composés aromatiques et les alcanes volatils sont bien conservés dans les cartouches, leurs

concentrations variant de $\pm 20\%$ après 12 mois de conservation. En revanche, les alcanes COV-I, les terpènes et les aldéhydes C₆-C₁₀ sont caractérisés par une mauvaise conservation mais aussi une plus grande variabilité de leur concentration, qui nuance quelque peu les résultats de la conservation. La conservation des composés dans les cartouches de Carbopack B et C a indéniablement un impact sur les concentrations considérées des COG au cours de ce travail de thèse. Ces tests nous incitent donc à être vigilants dans les interprétations des concentrations que nous ferons par la suite. Néanmoins, le jeu de données n'en reste pas moins original, puisque nous renseignons des COV-I et des COVO constitués de 6 à 10 atomes de carbone. Ainsi, compte tenu de la variabilité importante des concentrations observées lors des tests de conservation et puisque nous appliquerons un modèle sources-récepteur par la suite, les incertitudes sur la mesure indirecte des COG ont été estimées. La détermination des incertitudes sur les concentrations mesurées nous permettent ainsi d'évaluer la qualité des mesures par piégeage sur Carbopack B et C ou sur cartouche de DNPH. Prenant en compte les différentes étapes menant jusqu'à la quantification des composés, les concentrations de composés adsorbés dans les cartouches de Carbopack B et C présentent des incertitudes relatives comprises entre 4,0% et 32,6%. Les espèces les plus lourdes (n-aldéhydes et hexadécane) sont celles dont l'incertitude relative sur la concentration est la plus élevée, en raison de la mauvaise reproductibilité de leur analyse en ATD-GC-FID. Ces espèces présentent par ailleurs les incertitudes sur la linéarité les plus importantes. En ce qui concerne les composés carbonylés piégés sur cartouches de DNPH, l'incertitude relative sur leurs concentrations s'élève entre 2,0% et 12,0%. Le coefficient de réponse est la principale source d'incertitude sur la concentration de la plupart des composés carbonylés échantillonnés sur cartouche de DNPH. L'incertitude sur la sélectivité est prépondérante pour les trois COVO caractérisés par une mauvaise résolution de leurs pics sur les chromatogrammes. Finalement, les incertitudes déterminées au cours de ce chapitre seront directement utilisées lors de l'application du modèle sources-récepteur, cet élément étant requis lors l'application d'un tel modèle.

**CHAPITRE III :
LES DÉTERMINANTS DES COMPOSÉS
ORGANIQUES GAZEUX
DANS L'ATMOSPHÈRE PÉRIURBAINE
DE LA MÉGAPOLE PARISIENNE**

L'étude des déterminants des composés organiques gazeux (COG) est une étape préliminaire et fondamentale à la caractérisation de leurs sources et de leur rôle dans la formation de l'AOS, objet de ce travail. En effet, elle préfigure du déroulement de la suite de ce travail, notamment en termes d'interprétation, en permettant d'apprécier l'importance relative, sur le site du SIRT A, de ses principaux déterminants : émissions, transport et chimie.

Prenant la forme d'une analyse descriptive, l'analyse des processus gouvernant l'évolution des concentrations des COG au SIRT A s'appuiera sur les nombreuses données relevées durant les campagnes MEGAPOLI, à savoir les données météorologiques et indicateurs de la qualité de l'air, les teneurs des composés particuliers et gazeux, incluant les COG, mesurées au SIRT A mais aussi celles mesurées sur le site urbain au LHVP. La bonne caractérisation dont jouit le site urbain de la mégapole sera particulièrement utile à la compréhension des processus prenant place au site périurbain.

1. Présentation des campagnes MEGAPOLI été et hiver

1.1. Conditions météorologiques et indicateurs de la qualité de l'air

La figure 33 présente les séries temporelles de la température, de l'ozone (O_3), des NO_x (NO et NO_2) et du CO mesurés durant la campagne MEGAPOLI été (du 3 au 31 juillet 2009). Durant cette campagne, la température moyenne relevée au SIRT A s'élève à $18,3 \pm 3,8^\circ C$. Les variations temporelles de la température laissent apparaître un profil journalier régulier, caractérisé par un maximum de température atteint en fin d'après-midi (18h30). L'ozone, dont la concentration moyenne est de $28,7 \pm 10,2$ ppb, est également caractérisé par de telles variations. Son profil journalier, illustré à la figure 34 présente un maximum aux alentours de 18h30. De plus, la série temporelle de l' O_3 covarie bien avec celle de la température, et leur régression linéaire est caractérisée par un coefficient de détermination r^2 égal à 0,60. L'ozone estival mesuré au SIRT A est donc un produit secondaire des processus photochimiques (Khoder, 2008).

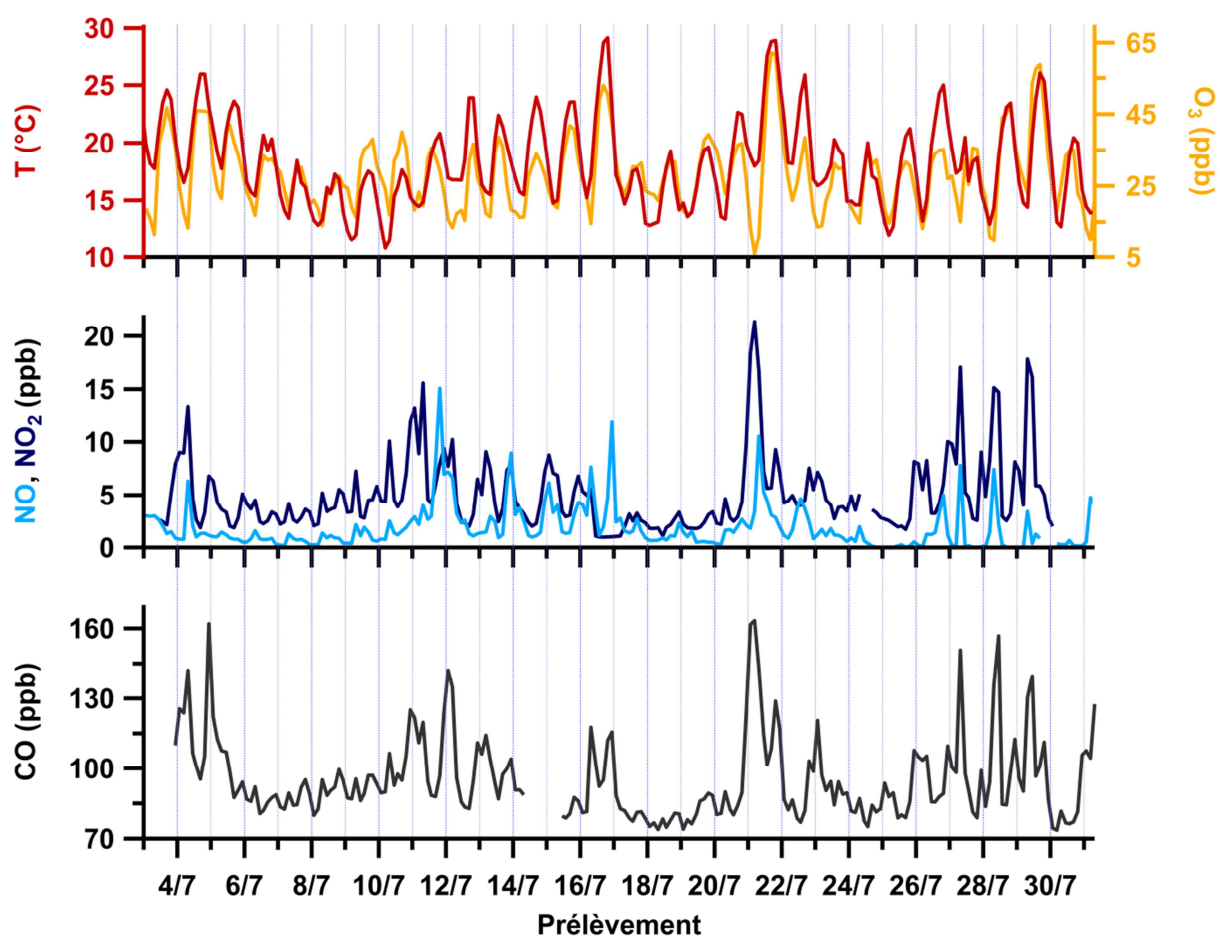


Figure 33 : Séries temporelles de la température, de l’ozone, du NO, de NO₂ et du CO mesurés durant la campagne MEGAPOLI été.

Les concentrations de NO_x sont en moyenne égales à 6,9 ppb, les teneurs moyennes de NO₂ s’élevant à $5,0 \pm 3,5$ ppb, celles de NO à $1,9 \pm 2,1$ ppb. Michoud et al. (2012) ont caractérisé les teneurs en NO_x et en ozone comme étant respectivement intermédiaires et faibles. Par ailleurs, ils ont trouvé ces teneurs comparables à celles mesurées en d’autres sites périurbains d’Angleterre, (Michoud et al., 2012). Les profils journaliers de NO et NO₂, illustrés à la figure 34, sont caractérisés par une augmentation des concentrations le matin. Les teneurs maximales sont atteintes entre 6h30 et 8h30, coïncidant avec les heures de pointe du trafic automobile. Les concentrations du CO sont également maximales aux heures de pointe (figure 34). Plus élevée que celles des NO_x, la concentration moyenne du CO est égale à 96,0 ppb au cours de la campagne MEGAPOLI été ; elle varie entre 73,6 ppb et 163,3 ppb (figure 33). Cependant, lorsque les teneurs de CO sont comparées à celles mesurées en d’autres sites urbains ou périurbains de mégapoles, elles apparaissent très faibles : elles sont en moyenne égales à 329 ± 100 ppb à Tokyo (Japon) (Yoshino et al., 2012), à $1\,460 \pm 890$ ppb à Pékin (Chine) (Gros et al.,

2007) et varient entre 500 ppb et 1 000 ppb à Mexico (Mexique) (De Gouw et al., 2009). En d'autres sites urbains, les concentrations estivales de CO sont supérieures à 100 ppb : elles atteignent jusqu'à 400 ppb en Nouvelle-Angleterre (États-Unis) (De Gouw et al., 2008) ou à Birmingham (Royaume-Uni) (Harrison et al., 2006), et même 800 ppb à Manchester (Royaume-Uni) (Allan et al., 2003). Les niveaux de fond de CO de ces sites urbains sont donc inférieurs à ceux des sites périurbains de mégapoles, mais ils restent supérieurs à celui du SIRTA.

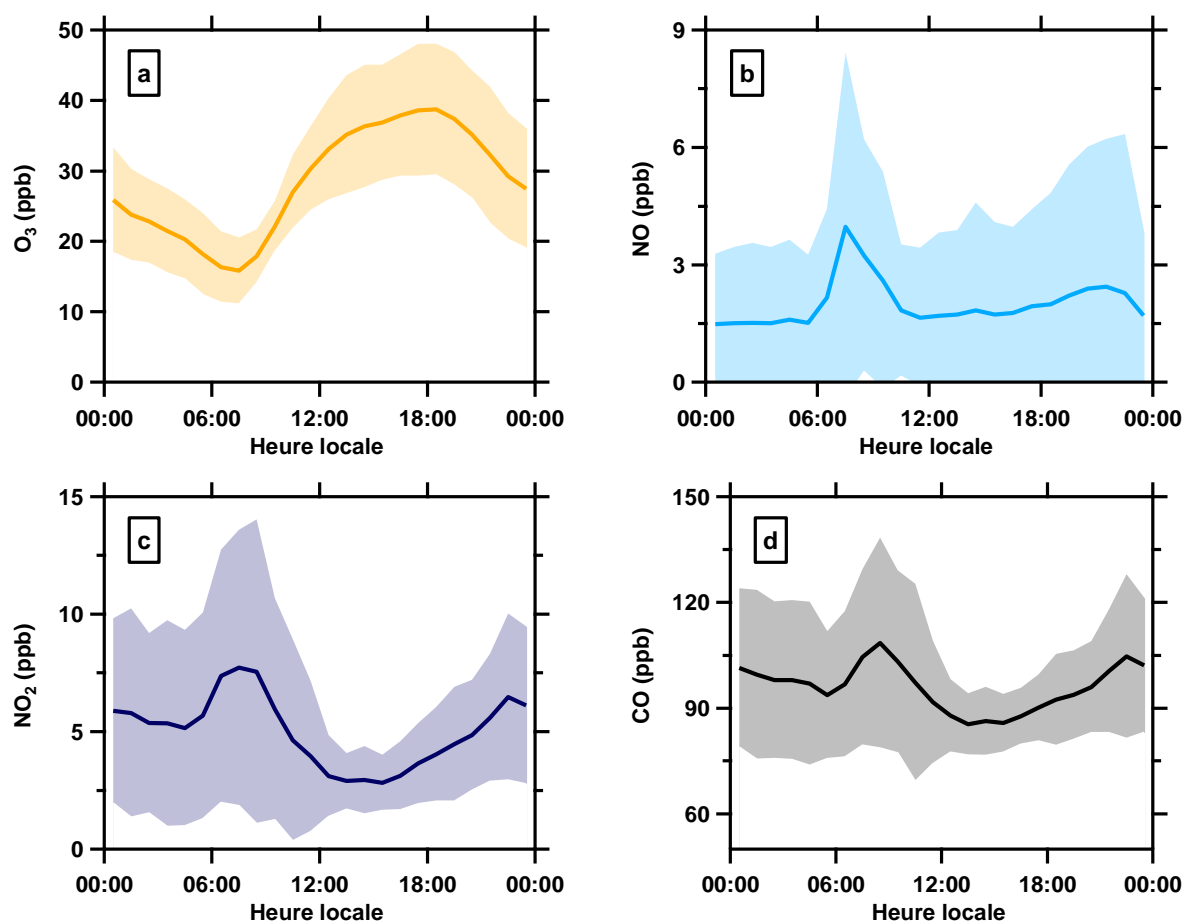


Figure 34 : Profils journaliers de NO (a), de NO₂ (b) et du CO (c) durant la campagne MEGAPOLI été. Le trait plein correspond à la moyenne horaire, la zone colorée autour correspond à l'écart-type sur la moyenne.

La figure 35 présente les séries temporelles de la température, de l'ozone et des NO_x mesurés lors de la campagne MEGAPOLI hiver (du 15 janvier au 15 février 2010). La campagne hivernale est caractérisée par des températures très variables, comprises entre -5,6°C et 9,8°C. L'ozone, dont la concentration moyenne est de 20,1±9,3 ppb, ne covarie pas avec la température, contrairement à la

campagne estivale. Reporté à la figure 36, le profil journalier de l’ozone ne présente pas d’augmentation importante des concentrations. Seules deux diminutions peuvent être observées le matin et en fin d’après-midi. Les concentrations d’ozone sont minimales à 8h30 et à 18h, soit lors des heures de pointes liées au trafic automobile. Le profil journalier de l’ozone apparaît anti-corrélé à celui de NO_2 (figure 36), produit de réaction de l’ozone avec NO (équation (12)). En moyenne, les concentrations de NO et de NO_2 s’élèvent respectivement à $4,0 \pm 7,1$ ppb et $9,0 \pm 3,5$ ppb ; elles sont donc 2 fois plus élevées que les concentrations moyennes obtenues lors de la campagne MEGAPOLI été. Ces différences sont expliquées par les températures et l’intensité lumineuse qui sont plus faibles l’hiver que l’été. Elles induisent alors une inversion de température plus importante et donc une hauteur de la CLA moins élevée d’une part, et une photochimie moins intense d’autre part. Ces facteurs seront discutés plus en détails au paragraphe 2.2.1. de ce chapitre.

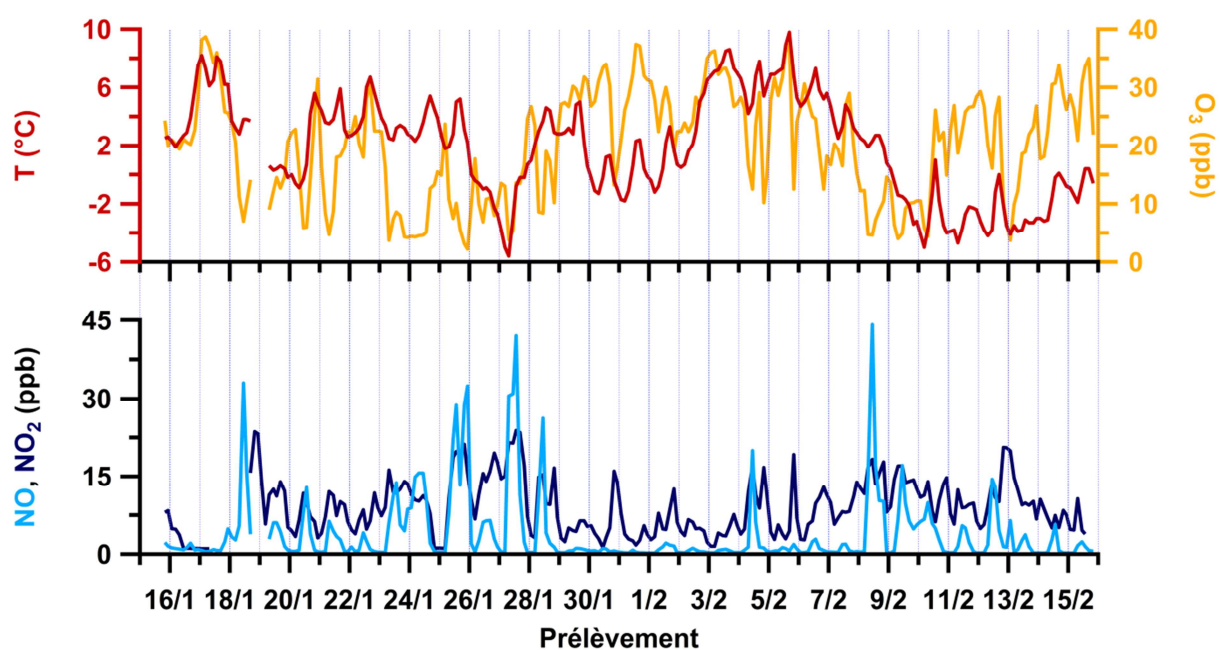


Figure 35 : Séries temporelles de la température, de l’ozone, du NO et de NO_2 relevés durant la campagne MEGAPOLI hiver.

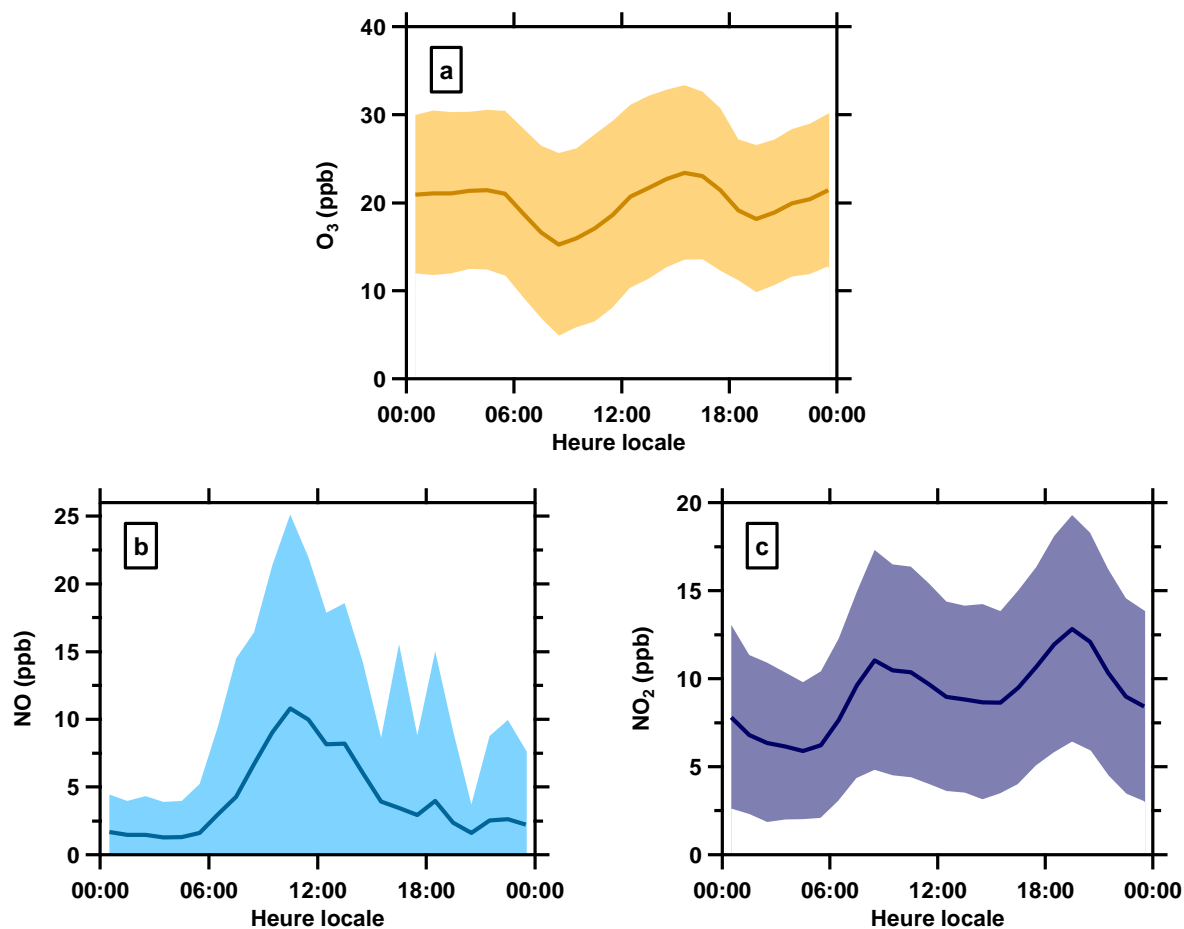


Figure 36 : Profils journaliers de l'ozone (a), de NO (b) et de NO₂ (c) durant la campagne MEGAPOLI hiver. Le trait plein correspond à la moyenne horaire, la zone colorée autour correspond à l'écart-type sur la moyenne

Les caractéristiques des vents (vitesse et direction) arrivant au SIRTAsont d'autres données météorologiques importantes pour la caractérisation des campagnes de MEGAPOLI. Les roses des vents sont ainsi représentées à la figure 37, la figure 37a illustrant la rose des vents estivale, la figure 37b la rose des vents hivernale. Les directions depuis lesquelles les masses d'air arrivent au SIRTAsont regroupées par secteurs de 30°.

Lors de la campagne estivale, la principale direction des masses d'air est l'ouest du SIRTAs ; entre le 3 et le 31 juillet 2009, 55% des vents arrivent depuis le secteur (225°-285°). L'importance des vents d'ouest est telle que ceux issus du secteur 0° à 90° sont négligeables, ne représentant que 4% des masses d'air reçues au SIRTAs. Lors de la campagne MEGAPOLI hiver, les vents d'ouest dominent à nouveau. Le secteur de vent 225°-315° regroupe ainsi 43% des masses d'air reçues au SIRTAs. Mais au contraire de la rose des vents estivale, la fréquence des vents issus de chacun des autres secteurs est plus homogène bien que faible (6% en moyenne par secteur de 30°).

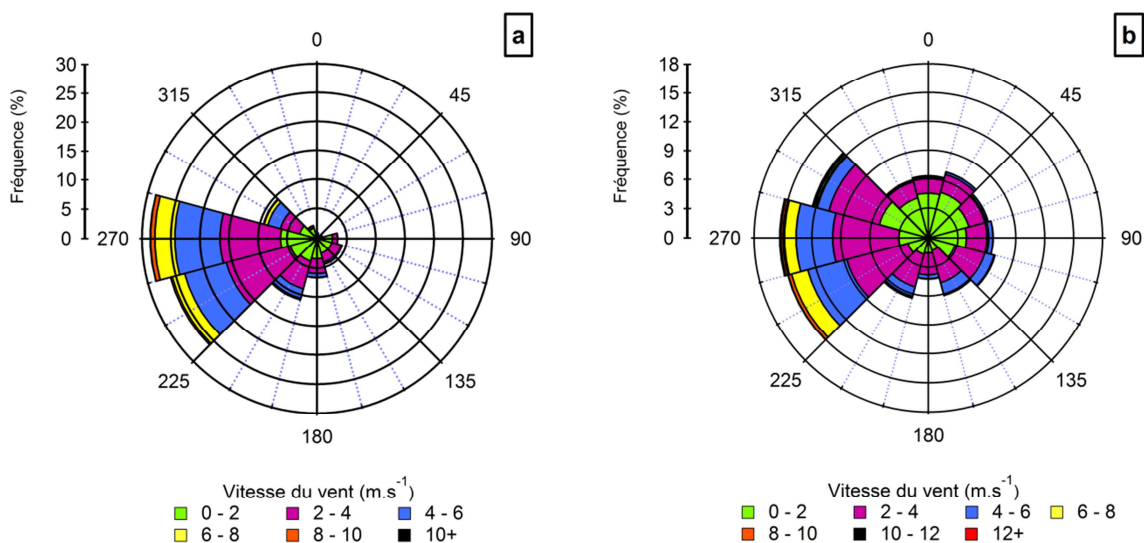


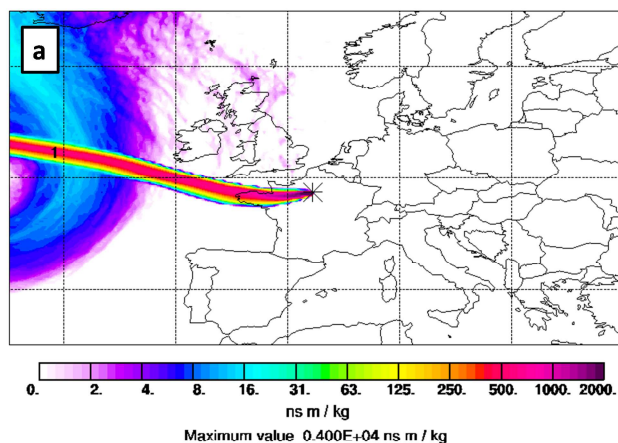
Figure 37 : Rose des vents au SIRTA lors de la campagne MEGAPOLI été (a) et MEGAPOLI hiver (b).

1.2. Classification des masses d'air

Si l'étude des roses des vents saisonnières permet de mettre en avant l'importance des masses d'air provenant du secteur ouest, l'examen des rétro-trajectoires doit apporter plus de précisions quant à leur parcours à plus grande échelle. Les masses d'air présentant des parcours identiques seront alors regroupées par classe. L'étude des rétro-trajectoires, qui ont été obtenues grâce au modèle de dispersion lagrangien FLEXPART (Stohl et al., 2005), a ainsi permis d'identifier trois classes de masses d'air : "océanique propre", "océanique pollué" et enfin "continental". La figure 38 illustre chacune de ces classes, tandis que le tableau 14 présente les caractéristiques météorologiques (température et vitesse du vent moyennes) qui les définissent pour chaque campagne. La fréquence d'arrivée de ces trois classes au SIRTA est également renseignée dans ce tableau.

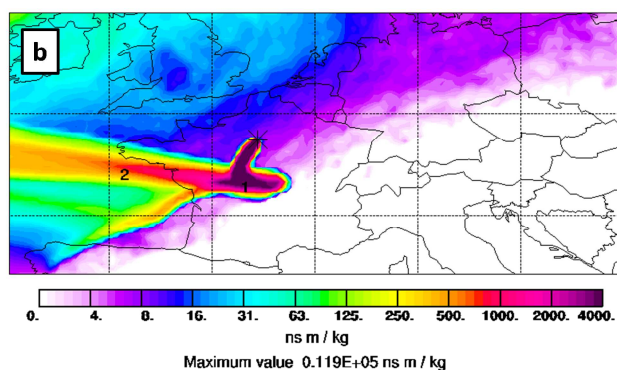
Les deux classes des vents océaniques désignent les masses d'air ayant survolé l'océan Atlantique et arrivant majoritairement par l'ouest au SIRTA (figures 38a et 38b). La fréquence de ces vents, 100% en été et 68% en hiver (tableau 14), confirme leur importance au cours des campagnes. Les deux types de masse d'air se distinguent l'un de l'autre par le temps de résidence de la masse d'air au dessus des terres (Freutel et al., 2013). La classe "océanique propre" (figure 38a) est caractérisée par des vitesses de vent plus élevées et des températures plus faibles que la classe "océanique polluée" (figure 38b), favorisant une plus grande dispersion des polluants. L'été, les terres se rafraichissant moins vite que l'océan, les températures associées aux masses d'air "océaniques polluées" sont plus élevées que celles

des vents "océaniques propres". En revanche, le contraire est observé l'hiver, l'océan se refroidissant en moyenne moins vite que les terres.



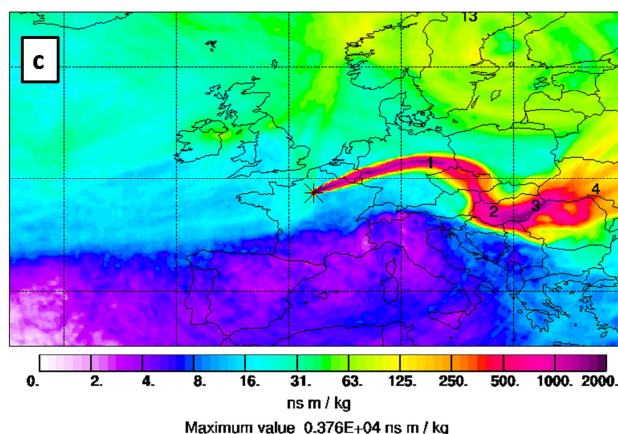
Column integrated emission sensitivity in nested domain for SIRTA_200907

Start time of sampling 20090719. 90000
End time of sampling 20090719. 120000
Lower release height 30 m Upper release height 10 m
Passive tracer used, meteorological data are from ECMWF



Column integrated emission sensitivity in nested domain for SIRTA_200907

Start time of sampling 20090727. 30000
End time of sampling 20090727. 60000
Lower release height 30 m Upper release height 10 m
Passive tracer used, meteorological data are from ECMWF



Column integrated emission sensitivity in nested domain for SIRTA_201001

Start time of sampling 20100126. 210000
End time of sampling 20100127. 0
Lower release height 30 m Upper release height 10 m
Passive tracer used, meteorological data are from ECMWF

Figure 38 : Retro-trajectoires FLEXPART représentatives des différents types de masse d'air arrivant au SIRTA lors des campagnes MEGAPOLI : océanique propre (a), océanique pollué (b) et continental (c).

Tableau 14 : Moyennes et écart-types de la température et de la vitesse du vent des différentes classes de rétro-trajectoire et leur fréquence lors des campagnes MEGAPOLI.

	Été			Hiver		
	Température (°C)	Vitesse du vent (m.s ⁻¹)	Fréquence (%)	Température (°C)	Vitesse du vent (m.s ⁻¹)	Fréquence (%)
Océanique propre	16,8 ± 3,0	3,7 ± 1,5	59	3,8 ± 3,0	3,8 ± 1,7	34
Océanique pollué	20,3 ± 3,8	2,1 ± 1,2	41	2,8 ± 2,3	2,5 ± 1,1	34
Continental	-	-		-1,1 ± 2,8	1,6 ± 0,8	32
Campagne entière	18,3 ± 3,8	3,0 ± 1,6		1,9 ± 3,4	2,7 ± 1,6	

La classe de vent "continental", illustrée à la figure 38c, regroupe les masses d'air qui ont survolé seulement le continent depuis l'est de l'Europe, entre le Benelux et l'Europe centrale, régions fortement émettrices de polluants atmosphériques (Colette et al., 2011). Ces masses d'air ont été uniquement observées durant la campagne hivernale et sont caractérisées par des conditions météorologiques plus extrêmes que celles des vents "océaniques pollués", à savoir des températures et des vitesses de vents plus faibles.

2. Composition et variabilité saisonnière des composés organiques gazeux

2.1. Contribution des familles d'espèce

Les variations saisonnières des COG mesurés au SIRTA sont dans un premier temps étudiées par famille d'espèces. Les histogrammes présentés en figure 39 présentent les contributions relatives des différentes familles de composés aux COG totaux. De toutes les espèces, les espèces oxygénées, regroupant les COVO et les n-aldéhydes, présentent les contributions relatives les plus importantes puisqu'elles représentent 74% et 81% des COG totaux mesurés respectivement en été et hiver. Cette prépondérance est essentiellement due aux espèces oxygénées de faible masse molaire. En effet, les aldéhydes linéaires de masse molaire élevée (C₆-C₁₀) contribuent très peu aux concentrations totales de COVO ; ils représentent seulement 5% de ces dernières l'été et plus que 1% des COVO totaux l'hiver. En revanche, le formaldéhyde, l'acétone et l'acétaldéhyde constituent à eux seuls 58% des COVO l'été, et 71% des COVO l'hiver. Ces trois espèces représentent même 43% et 57% des COG totaux mesurés respectivement lors des campagnes MEGAPOLI été et MEGAPOLI hiver. La contribution importante de ces espèces est due en partie à leur volatilité. D'ailleurs, ces trois COVO constituent la fraction la plus volatile des COG totaux. Pour ce qui est des hydrocarbures mesurés au SIRTA, les butanes (C₄) sont les plus légers, les espèces C₂-C₃, qui présentent des concentrations plus importantes

que celles des butanes en milieu urbain et périurbain, notamment en hiver (Na and Kim, 2001; Hopkins et al., 2005; Choi et al., 2011; Ling et al., 2011), n'ayant pas été mesurées. Les alcanes volatils (C₄-C₁₁) constituent alors la plus grande proportion des composés gazeux mesurés au SIRTA après les COVO. De la même façon que pour ces derniers, la contribution des alcanes à la concentration totale des COG ne présente que peu de variabilité saisonnière, passant de 17% l'été à 13% l'hiver. Les espèces C₁₂-C₁₆ à la volatilité intermédiaire constituent une faible fraction des alcanes totaux, soit 8% l'été et 1% l'hiver, ce qui représente tout au plus 1% de l'ensemble des composés gazeux à chaque saison. Enfin, les contributions relatives des espèces aromatiques et des terpènes avec l'isoprène restent très faibles, toutes étant inférieures à 10% : les composés aromatiques représentent 4% et 6% des COG totaux, tandis que la somme des terpènes et de l'isoprène représente 5% et 1% des COG totaux respectivement en été et en hiver.

Ainsi, les contributions relatives aux COG totaux des familles d'espèces varient légèrement d'une campagne à l'autre, modifiant très peu l'importance d'une famille d'espèces par rapport à une autre.

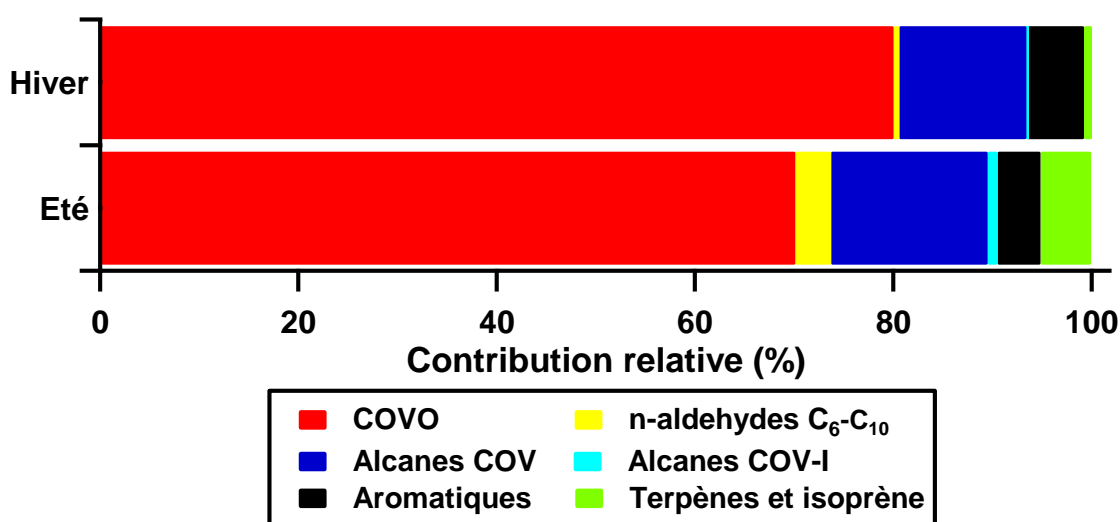


Figure 39 : Contributions relatives de familles d'espèces aux COG totaux au SIRTA, la famille des COVO n'incluant pas les n-aldéhydes C₆-C₁₀.

2.2. Variabilité des COG

Le tableau 15 présente les concentrations moyennes et les écart-types des différents COG et de la matière organique particulaire mesurés au SIRTA lors des campagnes MEGAPOLI été et hiver selon les différentes techniques décrites au chapitre II. Notons que les écart-types associés représentent 50% à 100% des concentrations moyennes, traduisant une très grande dispersion des concentrations des espèces.

Tableau 15 : Concentrations moyennes saisonnières et écarts-types (σ) des différentes espèces organiques gazeuses mesurées au SIRT.A.

Composé	Été (ppt)		Hiver (ppt)	
	Moyenne	σ	Moyenne	σ
i-butane	250	140	460	282
n-butane	377	393	963	588
i-pentane	334	354	416	213
n-pentane	193	138	nd	-
Hexane	94	50	85	50
Nonane	14	13	18	13
Décane	24	22	24	19
Undécane	19	16	16	11
Dodécane	22	21	7	4
Tridécane	13	12	2	1
Tetradécane	27	23	2	2
Pentadécane	23	18	4	2
Hexadécane	22	19	nd	-
Toluène	207	179	321	216
Benzène	NM	-	316	155
Éthylbenzène	37	31	60	39
m,p-xylènes	80	76	150	109
o-xylène	40	31	53	39
α-pinène	48	45	20	i é
β-pinène	10	6	nd	-
Camphène	nd	-	23	18
Limonène	16	16	15	19
Isoprène	357	280	69	39
Formaldéhyde	1 607	1 031	5 984	1 892
Acétaldéhyde	621	283	1 199	528
Acétone	1 344	480	1 705	677
Propanal	85	42	247	125
Méthylvinylcétone (MVK)	290	273	54	108
Buténal	8	4	860	593
Butan-2-one (MEK)	1 639	1 500	363	262
Méthacroléine	60	63	121	178
i,n-butanal	52	31	318	310
Benzaldéhyde	26	16	638	301
Glyoxal	47	23	158	119
i-pentanal	15	14	77	45
Pentanal + o-tolualdéhyde	29	12	84	60
m,p-tolualdéhydes	8	4	25	22
Méthylglyoxal	55	38	207	153
2,5-diméthylbenzaldéhyde	8	11	412	253
Hexanal	54	50	31	27
Heptanal	67	68	46	26
Octanal	82	66	nd	-
Nonanal	58	45	18	14
Décanal	39	22	nd	-
MOP ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	1.92	2.22	6.08	4.22

NM: Non mesuré; nd: non détecté.

2.2.1. Composés hydrocarbonés anthropiques primaires

Parmi les hydrocarbures volatils, les composés aromatiques ainsi que les alcanes légers (C₄-C₆) sont caractérisés par des concentrations plus importantes l'hiver que l'été. De telles variabilités saisonnières ont déjà été observées par le passé et ont été expliquées par trois facteurs (Boudries et al., 1994; Na and Kim, 2001; Filella and Peñuelas, 2006; Legreid et al., 2007a; Shirai et al., 2007) :

- une inversion de température plus importante l'hiver que l'été, imputée à des températures hivernales plus faibles. Le développement de la couche de mélange est en effet moins important en hiver qu'en été, et les polluants se trouvent plus concentrés. Au SIRTA, la CLA est bien caractérisée par une telle variation saisonnière, la hauteur moyenne de la CLA estivale est 2,7 fois plus élevée que la hauteur moyenne de la CLA hivernale (971 m et 353 m, respectivement ; figure 40) ;

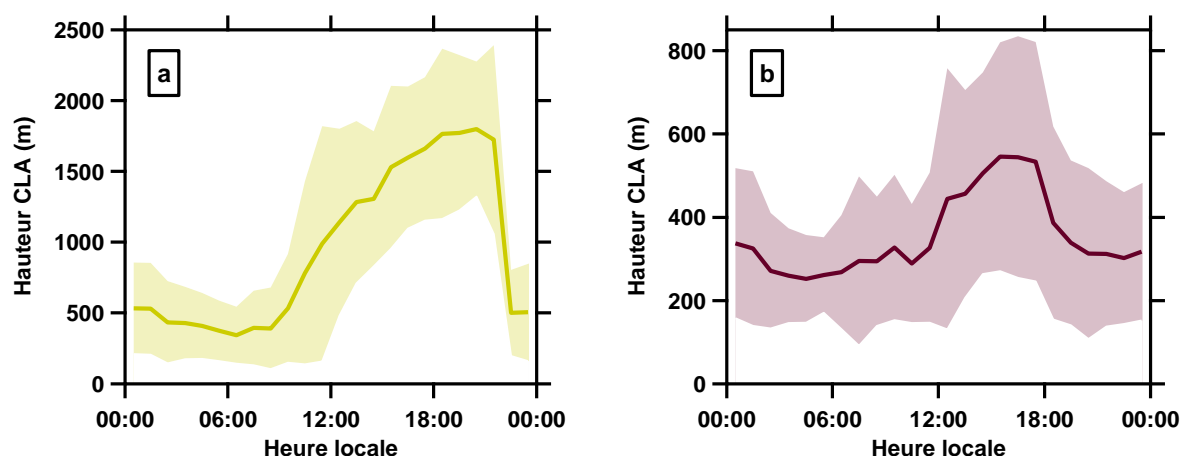


Figure 40 : Profil journalier de la hauteur de la couche limite atmosphérique durant la campagne MEGAPOLI été (a) et la campagne MEGAPOLI hiver (b). Le trait plein correspond à la moyenne horaire, la zone colorée autour correspond à l'écart-type sur la moyenne.

- la variabilité saisonnière de la capacité oxydante de l'atmosphère, celle-ci étant réduite en hiver. Caractérisée par une faible luminosité, cette saison est défavorable à la formation des oxydants, tels que le radical hydroxyle. Spivakovsky et al. (2000) ont ainsi estimé des concentrations hivernales en OH 2,5 fois moins élevées que les concentrations estivales dans l'hémisphère nord. Pour les espèces les plus réactives, cette différence saisonnière implique alors des pertes par photochimie moins importantes. Ce deuxième facteur est d'autant plus

manifeste pour les COG émis par des sources dont l'intensité des émissions est considérée comme constante tout le long de l'année ; il apparaît effectivement difficile d'estimer la variabilité saisonnière de l'influence de la photochimie à partir des teneurs d'espèces émises par des sources pouvant elles-mêmes être sujettes à une variabilité saisonnière forte ;

- la variabilité saisonnière des sources d'émission, plus précisément celle de leur intensité et/ou de leur composition en COG (Borbon et al., 2003; Lee et al., 2006b; Qin et al., 2007). La source chauffage domestique, par exemple, qui peut être tracée par le toluène, le benzène et les butanes, présente des émissions intensifiées l'hiver en raison d'un usage plus large durant cette saison (Borbon et al., 2002; Badol et al., 2008; Roukos et al., 2009). Pour ce qui est des sources liées au trafic, celles-ci présentent des variations d'intensité et de composition en COG de leurs émissions. En effet, la fraction légère des COG des carburants, constituée des butanes et des pentanes, est moins importante en été qu'en hiver afin de limiter les émissions par évaporation de ces espèces hautement volatiles (Lee et al., 2006b; Gentner et al., 2009). En revanche, les faibles températures enregistrées l'hiver sont à l'origine de l'intensification des émissions de COV, et plus particulièrement celles des espèces aromatiques, par des démarrages à froid qui sont plus fréquents qu'en été (Heeb et al., 1999; Borbon et al., 2002; Hoque et al., 2008; Roukos et al., 2009).

Les concentrations moyennes des alcanes volatils C₉-C₁₁ ne montrent pas de variation saisonnière, au contraire des alcanes à la volatilité intermédiaire (C₁₂-C₁₆), dont les teneurs moyennes sont plus élevées en été qu'en hiver. Les COV-I, dont les pressions de vapeur saturantes sont plus faibles que celles des COV, sont plus aisément soumis au partage entre les phases gazeuse et particulaire pour des températures ambiantes, pouvant ainsi expliquer cette variation saisonnière. En effet, la concentration de saturation effective C* est fonction de la température ambiante et de la pression de vapeur saturante (équation (1), chapitre I). Mais d'après la relation de Clausius-Clapeyron, qui permet de définir l'évolution de la pression d'équilibre au cours d'un changement d'état physique d'un corps pur, la pression de vapeur saturante est elle-même dépendante de la température selon l'équation (39) :

$$\frac{d\rho_i^\circ}{dT} = \frac{\Delta H_i^{\text{vap}}}{T\Delta V} \quad (39)$$

avec ΔH_i^{vap} variation d'enthalpie de vaporisation (kcal.mol⁻¹) et ΔV (m³) la variation du volume lors du changement de phase. Dans le cas d'un changement de phase entre la phase gazeuse et la phase condensée, la phase condensée est caractérisée par un volume faible par rapport à celui de la phase gazeuse. Dès lors, $\Delta V = V^{\text{gaz}}$, et en appliquant la loi des gaz parfaits, on obtient :

$$\frac{d\rho_i^\circ}{\rho_i^\circ} = \frac{\Delta H_i^{\text{vap}}}{RT^2} \times dT \quad (40)$$

Finalement, la dépendance de la pression de vapeur saturante à la température peut s'écrire selon l'équation (41) (Sheehan and Bowman, 2001) :

$$\rho_i^\circ = B_i \times \exp\left(\frac{-\Delta H_i^{\text{vap}}}{RT}\right) \quad (41)$$

où B_i est la constante pré exponentielle (atm). Finalement, C^* devient :

$$C_i^* = \frac{10^6 \times M_i \times B_i}{760 \times R} \times \frac{1}{T} \exp\left(\frac{-\Delta H_i^{\text{vap}}}{RT}\right) \quad (42)$$

Si l'on s'intéresse à l'évolution moyenne de la concentration de saturation effective entre les campagnes MEGAPOLI été et hiver pour un COV-I donné, on a alors :

$$\frac{C_{i,\text{été}}^*}{C_{i,\text{hiver}}^*} = \frac{T_{\text{hiver}}}{T_{\text{été}}} \times \exp\left[\frac{\Delta H_i^{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{hiver}}} - \frac{1}{T_{\text{été}}}\right)\right] \quad (43)$$

Les enthalpies de vaporisation des C_{12} - C_{16} n-alcanes à la volatilité intermédiaire C_{12} - C_{16} variant de $61,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ à $81,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), le rapport moyen des concentrations de saturation effective $\frac{C_{i,\text{été}}^*}{C_{i,\text{hiver}}^*}$, calculé à partir des températures moyennes caractéristique de chaque campagne de mesure (tableau 14), varie entre 4,3 (pour le dodécane) et 7,0 (pour l'hexadécane). $C_{i,\text{hiver}}^*$ étant inférieure à $C_{i,\text{été}}^*$, les COV-I sont donc moins volatils en hiver (chapitre 1, paragraphe 1.2).

D'ailleurs, alors qu'aucune étude saisonnière de ces espèces en phase gazeuse n'a été menée, des mesures saisonnières en milieu urbain et périurbain de COV-I en phase particulaire ont fait état d'une variabilité inversée à celle observée au SIRTA dans la phase gazeuse, à savoir des teneurs en COV-I plus importantes l'hiver (Kadowaki, 1994; Bi et al., 2003; Guo et al., 2009).

2.2.2. Composés oxygénés

Sur les 21 espèces oxygénées mesurées au SIRTA, seuls la méthylvinylcétone (MVK), la butan-2-one, également appelée méthyléthylcétone (MEK), et les n-aldéhydes C₆-C₁₀ présentent des concentrations estivales en moyenne plus élevées que les concentrations hivernales. Cette observation contraste fortement avec les différentes études portant, notamment, sur les espèces oxygénées très volatiles et leurs variations saisonnières en milieux urbains et périurbains, puisque jusqu'ici des concentrations sensiblement plus élevées l'été ont été relevées (Sin et al., 2001; Ho et al., 2002; Bakeas et al., 2003; Legreid et al., 2007a; Wang, 2010). L'ensemble de ces travaux ont défini ces espèces comme étant principalement secondaires, l'activité photochimique étant plus intense l'été que l'hiver. Mais les études de de Gouw et al. (2005) et de Liu et al. (2009), menées respectivement en Nouvelle-Angleterre (États-Unis) et à Pékin (Chine), sont plus contrastées. Elles ont eu pour but de quantifier la contribution des sources anthropiques primaires, des sources anthropiques secondaires et celle des sources biogéniques aux concentrations de COVO mesurées. La part de ces concentrations associée aux concentrations de fond de ces espèces a également été estimée. Ainsi, en considérant ces quatre types de source, les émissions d'aldéhydes (acétaldéhyde, propanal et n-butanal) sont au moins à 48% des émissions secondaires, au contraire des cétones (acétone et MEK) dont les émissions sont dominées par celles des sources anthropiques primaires. Notons que plus de 40% des concentrations de l'acétone sont associées aux concentrations de fond, l'acétone étant un COVO peu réactif (tableau 5, chapitre I). L'allocation des teneurs des COVO aux différentes sources d'émission varie cependant d'un site à l'autre, d'une mesure à l'autre. C'est ainsi que les récents travaux de Yuan et al. (2012), également menés à Pékin (Chine), font état d'une contribution importante des sources anthropiques primaires : les émissions anthropiques primaires d'acétaldéhyde y sont 3 fois plus importantes que lors des mesures menées par Liu et al. (2009). Cette différence est expliquée par l'arrivée de masses d'air moins vieilles lors des mesures menées par Yuan et al. (2012). Mais c'est bien l'ensemble des sources primaires qui dominent les émissions des COVO à Pékin lors de leurs mesures par Yuan et al. (2012), puisque ces derniers ont attribué un tiers des émissions de quelques COVO (formaldéhyde, propanal et n-butanal) aux sources biogéniques primaires. Au SIRTA, les teneurs étant plus élevées l'hiver que l'été, cela implique qu'elles n'augmentent pas avec la température et donc que les COVO seraient peu émis par des sources biogéniques primaires. Les sources anthropiques primaires, telles que le trafic automobile (Grosjean et al., 2001; Legreid et al., 2007b) ou le chauffage au bois (Schauer et al., 2001; Gaeggeler et al., 2008), ou encore les sources secondaires seraient les principales sources d'émission de ces composés.

Pour ce qui est des n-aldéhydes C₆-C₁₀, très peu d'études se sont attachées à comparer leurs variations saisonnières en milieu urbain ou périurbain. Knobloch et al. (1997) ou encore Cecinato et al. (2002) ont ainsi observé des concentrations légèrement plus élevées l'hiver, respectivement dans

l'agglomération de Leipzig (Allemagne) et d'Alger (Algérie). Alors qu'ils attribuent les émissions hivernales de ces composés au trafic automobile, au chauffage domestique et aux activités industrielles, Cecinato et al. (2002) associent les teneurs estivales aux processus de photochimie. Les composés sont cependant dispersés par une brise de mer, ce qui explique les faibles concentrations estivales. A contrario, des concentrations estivales plus élevées ont été relevées par Dutta et al. (2010) à Calcutta (Inde), au cours de mesures en proximité de routes, ainsi que par Legreid et al. (2007a) en un site périurbain de Zürich (Suisse) ou par Huang et al. (2008) en un site urbain de Shanghai (Chine). Pour Legreid et al. (2007a) et Huang et al. (2008), les aldéhydes linéaires composés d'au moins 6 atomes de carbone sont caractérisés par de telles variations saisonnières car ils sont émis par des sources biogéniques. Les n-aldéhydes C₆-C₁₀ mesurés au SIRTA pourraient alors être émis par des sources biogéniques en été, ou leurs émissions seraient sensibles aux températures ambiantes et/ou à l'intensité lumineuse.

2.2.3. Les monoterpènes et l'isoprène

Les pinènes et l'isoprène présentent des concentrations estivales supérieures aux concentrations hivernales. Ces variations saisonnières sont en accord avec les paramètres dont dépendent leurs émissions, à savoir la température, qui, dans le cas de l'isoprène, est couplée à l'intensité lumineuse (Guenther et al., 1991). En revanche, le limonène et le camphène présentent une variabilité toute autre. Chacun de ces deux composés présentent des concentrations plus élevées l'hiver, le camphène n'étant pas détecté l'été. Ces observations, qui sont en accord avec les mesures saisonnières menées à Tokyo (Japon) (Yoshino et al., 2012), laissent penser que ces composés sont d'origine anthropique et/ou qu'il y aurait une source anthropique additionnelle de limonène, qui serait alors plus active l'hiver. Si les sources anthropiques d'isoprène sont connues depuis une décennie (Borbon et al., 2001), l'hypothèse de sources anthropiques de monoterpènes en milieu urbain et périurbain n'a été émise que très récemment par Hellén et al. (2012). Selon ces derniers, le trafic automobile et la combustion de bois peuvent émettre des monoterpènes. L'hiver ces sources anthropiques dominent même les émissions biogéniques des terpènes et de l'isoprène ; les sources biogéniques sont en revanche prépondérantes en juillet et en août (Hellén et al., 2012). Au SIRTA, ces composés seraient donc émis par des sources anthropiques primaires l'hiver, tandis qu'ils peuvent être émis par des sources anthropiques et d'autres biogéniques en été.

2.3. Comparaison des teneurs avec d'autres mégapoles

Jusqu'à présent, la comparaison des teneurs s'est limitée à explorer les raisons des variations saisonnières observées au SIRTA. Mais il apparaît important d'évaluer la variabilité spatiale des espèces en considérant leur mesure en d'autres sites, quelle que soit la typologie de ces sites. Une telle comparaison des teneurs permettrait d'aboutir à une caractérisation plus fine du site du SIRTA. Les COG qui permettront l'accomplissement de cette tâche seront ceux dont les sources d'émissions sont bien connues. Le choix s'est ainsi porté sur deux espèces anthropiques primaires, caractéristiques notamment des sources liées au trafic automobile (échappement et évaporation de carburants.) : le toluène et l'i-pentane. Ces espèces gazeuses présentent par ailleurs les teneurs les plus élevées au SIRTA. Le tableau 16 regroupe ainsi les concentrations moyennes en toluène et en i-pentane observées en divers lieux, dont des mégapoles, regroupant différentes typologies de site, allant de l'urbain au rural.

Les concentrations en toluène et en i-pentane apparaissent nettement plus faibles au SIRTA que dans l'ensemble des autres mégapoles. Ainsi, la concentration moyenne annuelle en toluène (0,26 ppb) y est 7 fois moins importante qu'au site rural de Mexico (Mexique) (1,89 ppb) (Velasco et al., 2007). Une différence d'une telle ampleur est également observée entre les concentrations hivernales de l'i-pentane mesurées au SIRTA et à Tokyo (respectivement 0,42 ppb et 2,87 ppb). Dès que la comparaison est réalisée entre sites périurbains uniquement, l'écart est déjà moindre. Les concentrations estivales en toluène et i-pentane diffèrent environ d'un facteur 3 et 5, respectivement, entre le site du SIRTA et celui de la ville de Pasadena, site périurbain de l'agglomération de Los Angeles (États-Unis). Notons par ailleurs que ce dernier site est fortement marqué par les effets de la chimie (Borbon et al., 2013). Bien que les teneurs relevées au SIRTA restent les plus faibles, des différences avec des sites urbains européens sont également observées (Legreid et al., 2007a; Langford et al., 2010; von Schneidmesser et al., 2010), les différences étant moins importantes avec les sites urbains français. Ainsi, pour le site urbain de Dunkerque qui se trouve sous influence industrielle (Badol et al., 2008), les concentrations en toluène et en i-pentane y sont, respectivement, 4 et 2,5 fois plus importantes qu'au SIRTA. Des différences de même ordre sont observées entre les teneurs mesurées au SIRTA et celles mesurées au site urbain de fond du LHVP durant les mêmes campagnes MEGAPOLI, avec en moyenne des concentrations en toluène et en i-pentane respectivement 3 et 2 fois plus importantes au LHVP. D'ailleurs, notons que ce dernier site présente également des teneurs bien inférieures à celles mesurées aux sites urbains d'autres mégapoles. Seuls les sites ruraux de fond, tels que les sites participant au programme EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*), présentent des teneurs en composés anthropiques se rapprochant de celles relevées au SIRTA ; les concentrations en toluène et en i-pentane sont légèrement plus faibles en ces sites ruraux que celles mesurées au SIRTA (Sauvage et al., 2009).

Chapitre III : Les déterminants des Composés Organiques Gazeux en atmosphère périurbaine de la Mégapole parisienne

Tableau 16 : Concentrations moyennes en toluène et en i-pentane en différents sites.

Location	Période	Site	Toluène (ppb)	i-pentane (ppb)	Référence
Pékin (Chine)	Été 2006	urbain	19.44	17.70	Duan et al. (2008)
Karachi (Pakistan)	Hiver 1998	urbain	7.10	12.10	Barletta et al. (2002)
Tokyo (Japon)	Été 2007 Win. 2007	urbain	2.14 10.10	4.21 2.87	Yoshino et al. (2012)
Mexico (Mexico)	Février 2002 et Avril-Mai 2003	urbain rural	13.45 1.89	17.02 5.82	Velasco et al. (2007)
Pasadena, périphérie de Los Angeles (États-Unis)	Mai-Juin 2010	périurbain	0.58	1.56	Projet CalNex
Londres (Royaume Uni)	Octobre 2006 2008	urbain urbain, T.	1.85 1.00	nm nm	Langford et al. (2010) von Schneidemesser et al. (2010)
Zürich (Suisse)	Hiver 2005/2006 Été 2005	urbain F.	1.25 1.43	nm nm	Legreid et al. (2007a)
Dunkerque (France)	2002-2003	urbain, I.	1.06	0.94	Badol et al. (2008)
Donon (France)	1997-2006	rural	0.16	0.21	Sauvage et al. (2009)
Peyrusse-Vieille (France)	2000-2006	rural	0.11	0.14	Sauvage et al. (2009)
Tardière (France)	2002-2006	rural	0.27	0.21	Sauvage et al. (2009)
Paris (France)	Été 2009 Hiver 2010	urbain F. (LHVP)	0.73 0.79	0.73 0.77	Projet MEGAPOLI
Paris (France)	Été 2009 Hiver 2010	périurbain (SIRTA)	0.20 0.32	0.33 0.42	Ce travail

Urbain, T.: trottoir; urbain, I.: urbain industrialisé; urbain F.: urbain de fond; nm: non mesuré

Compte tenu de la localisation du site du SIRTA, c'est-à-dire en périphérie urbaine d'une mégapole européenne, les résultats de cette comparaison sont tout à fait étonnants et inattendus. Les faibles concentrations de ces COV, et par extension, celles des COG observés au SIRTA peuvent résulter de l'association de différents processus, à savoir la météorologie et le transport des masses d'air, les émissions et la chimie. Au cours de chacune des campagnes MEGAPOLI, le SIRTA n'est que rarement sous l'influence directe de l'agglomération parisienne. L'étude des roses des vents et des rétro-trajectoires au paragraphe 1 de ce chapitre a en effet mis en évidence la prépondérance des vents d'ouest d'origine océanique. Les vents ayant survolé le centre de l'agglomération parisienne, zone où les émissions de polluants anthropiques sont importantes, sont bien moins nombreux (tableau 14). Les masses d'air arrivant au SIRTA sont alors moins chargées en COG et autres polluants. De plus, d'une manière générale, les émissions de COG sont moins importantes dans l'agglomération de Paris qu'en d'autres centres urbains : chaque année, ce sont $10 \text{ kg}_{\text{COV}}.\text{an}^{-1}.\text{habitant}^{-1}$ qui y sont émis contre $19 \text{ kg}_{\text{COV}}.\text{an}^{-1}.\text{habitant}^{-1}$ à Los Angeles (États-Unis) (Borbon et al., 2013). À Mexico (Mexique), la quantité de COV émise est même trois fois plus importante que dans la mégapole parisienne, s'élevant à $30 \text{ kg}_{\text{COV}}.\text{an}^{-1}.\text{habitant}^{-1}$ (Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal, 2010). Les faibles teneurs en COG mesurées au SIRTA peuvent donc être dues à la fois à des masses d'air moins polluées et à des émissions moins intenses. En revanche, en étudiant l'évolution des concentrations du toluène et de composés aromatiques à 8 et à 9 atomes de carbone dans un panache de pollution de l'agglomération parisienne, Borbon et al. (2013) ont mis en évidence les effets de la chimie seulement sur les espèces les plus réactives. Ceux-ci sont visibles sur les composés aromatiques C₈-C₉ après un temps de transport du panache de 30 minutes ; les concentrations du toluène restent constantes après 2h de transport. Dès lors, les différences de concentration en toluène et en i-pentane observées au SIRTA et aux sites urbain et périurbain d'autres mégapoles ne semblent pas imputables à la chimie.

Dans la suite de ce chapitre, il s'agira de caractériser plus finement chacun de ces processus impactant les concentrations des COG mesurés au SIRTA.

3. Transport et météorologie, un premier déterminant des composés organiques gazeux

3.1. Influence de l'origine des masses d'air sur l'évolution des concentrations des COG

Les séries temporelles estivale et hivernale de différents COG (toluène, pentadécane, acétaldéhyde, nonanal et α -pinène) et de la matière organique particulaire (MOP) sont présentées respectivement en figure 41 et figure 42. Sur chaque figure, les données "vent" ont été reportées, à

savoir les séries temporelles de sa direction et de sa vitesse, ainsi que les différents types de masses d'air issues de la classification précédente.

L'étude des figures 41 et 42 met en évidence l'influence du type de masses d'air sur l'évolution des concentrations des composés organiques. D'une manière générale, les différents composés présentent des teneurs plus faibles lorsque le SIRTA est sous l'influence des masses d'air "océanique propres", et ce quelle que soit la saison. Ainsi, entre le 18 et le 20 juillet 2009 (figure 41) ou encore entre le 29 janvier et le 4 février 2010 (figure 42), les composés sont caractérisés par des niveaux de fond peu élevés et des teneurs ne variant que légèrement d'un prélèvement à l'autre. La dispersion des polluants est effectivement favorisée durant ces périodes où les vents sont les plus rapides (figures 41 et 42, tableau 14). Des conditions plus stagnantes sont rencontrées avec les masses d'air de type "océanique pollué" ou "continental", entraînant alors une accumulation des polluants ; les concentrations des composés sont alors visiblement plus élevées (figures 41 et 42). Le calcul des teneurs moyennes en fonction des types de masses d'air confirme ces tendances ainsi observées (tableau 17). Les concentrations les plus faibles sont ainsi mesurées pour les masses d'air "océaniques propres" ; les teneurs en COV et en MOP mesurées pour les masses d'air "océaniques polluées" et "continentales" sont en moyenne supérieures d'un facteur 1,7 l'été et 1,5 l'hiver. L'hiver, seul l' α -pinène semble indépendant de la typologie des masses d'air : ses concentrations moyennes sont peu différentes d'un type de masse d'air à l'autre et sont associées à des écart-types importants (tableau 17). L'indépendance de ses teneurs à la typologie des masses d'air indique que l'isoprène est plutôt influencé par des sources locales et non par le transport des masses d'air. Un même constat peut être établi à partir de ses teneurs estivales, puisque ses concentrations moyennes diffèrent peu d'un type de masse d'air à un autre : elles sont seulement 1,2 fois plus élevées pour les masses d'air "océaniques polluées". Lorsque les teneurs en COG obtenues pour les masses d'air "continentales" et celles mesurées pour des masses d'air "océaniques polluées" sont comparées, elles sont plus importantes pour les premières. Si la vitesse des vents "continentaux" est plus élevée que celle des vents "océaniques pollués" (tableau 14), les différents parcours empruntés par chaque type de masse d'air peuvent également conduire à une différence des teneurs telle qu'elle est observée. Rappelons que les vents "continentaux" traversent notamment la région du Benelux tandis que les masses d'air "océaniques polluées" arrivent depuis l'océan Atlantique (figure 38). Les teneurs plus élevées observées pour les masses d'air "continentales" traduisent le possible apport de composés, faisant du transport de masses d'air un déterminant important de l'évolution des concentrations des composés organiques, gazeux et particulaire, mesurés au SIRTA. Finalement, la diversité de classe de masses d'air arrivant au SIRTA a indéniablement un impact sur le comportement et les concentrations des COG et de la MOP, qui sont dispersés ou transportés.

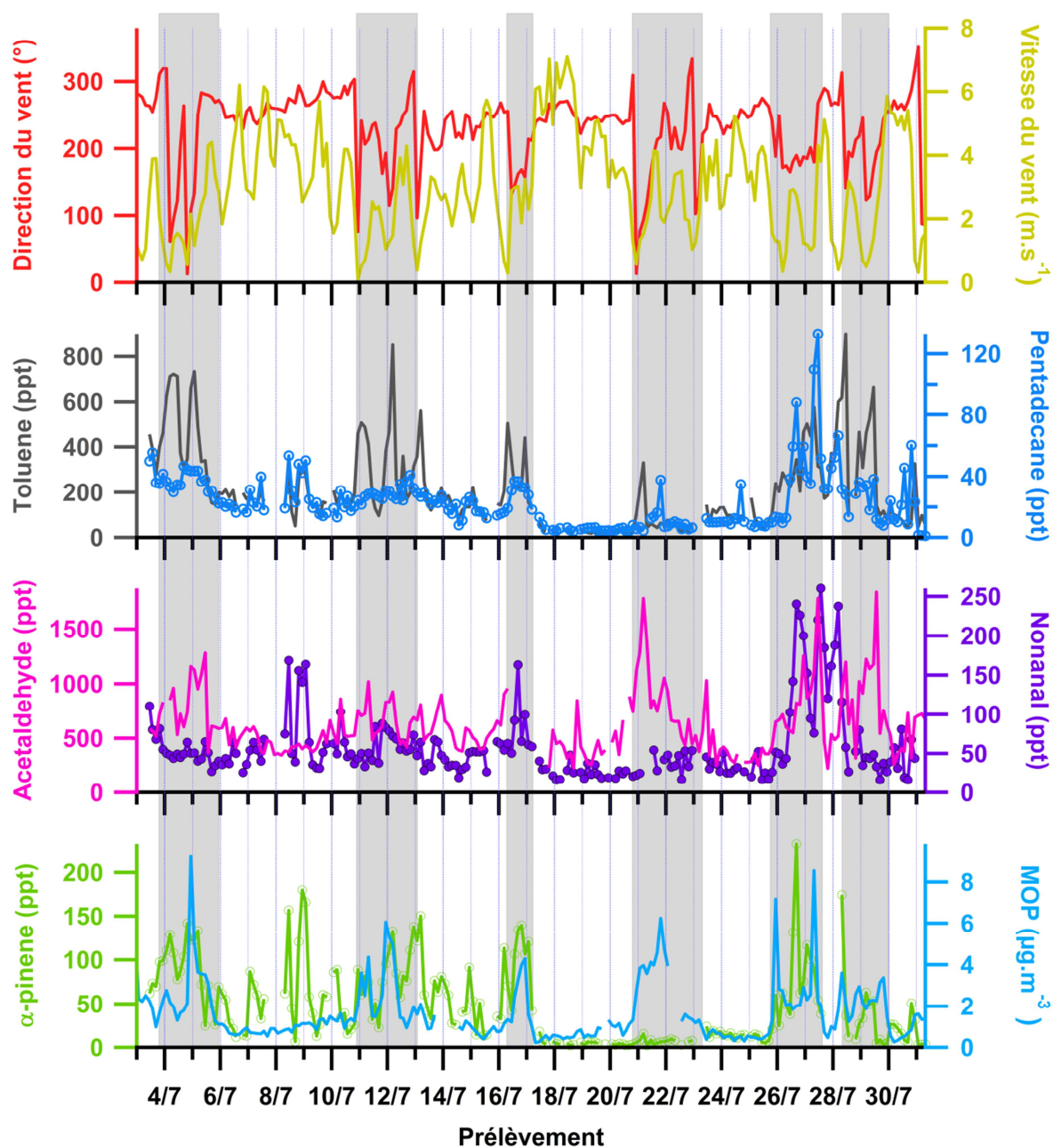


Figure 41 : Séries temporelles de la direction et de la vitesse du vent, du toluène, pentadécane, acétaldéhyde, nonanal, α -pinène et de la MOP. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océanique propre" par un fond blanc.

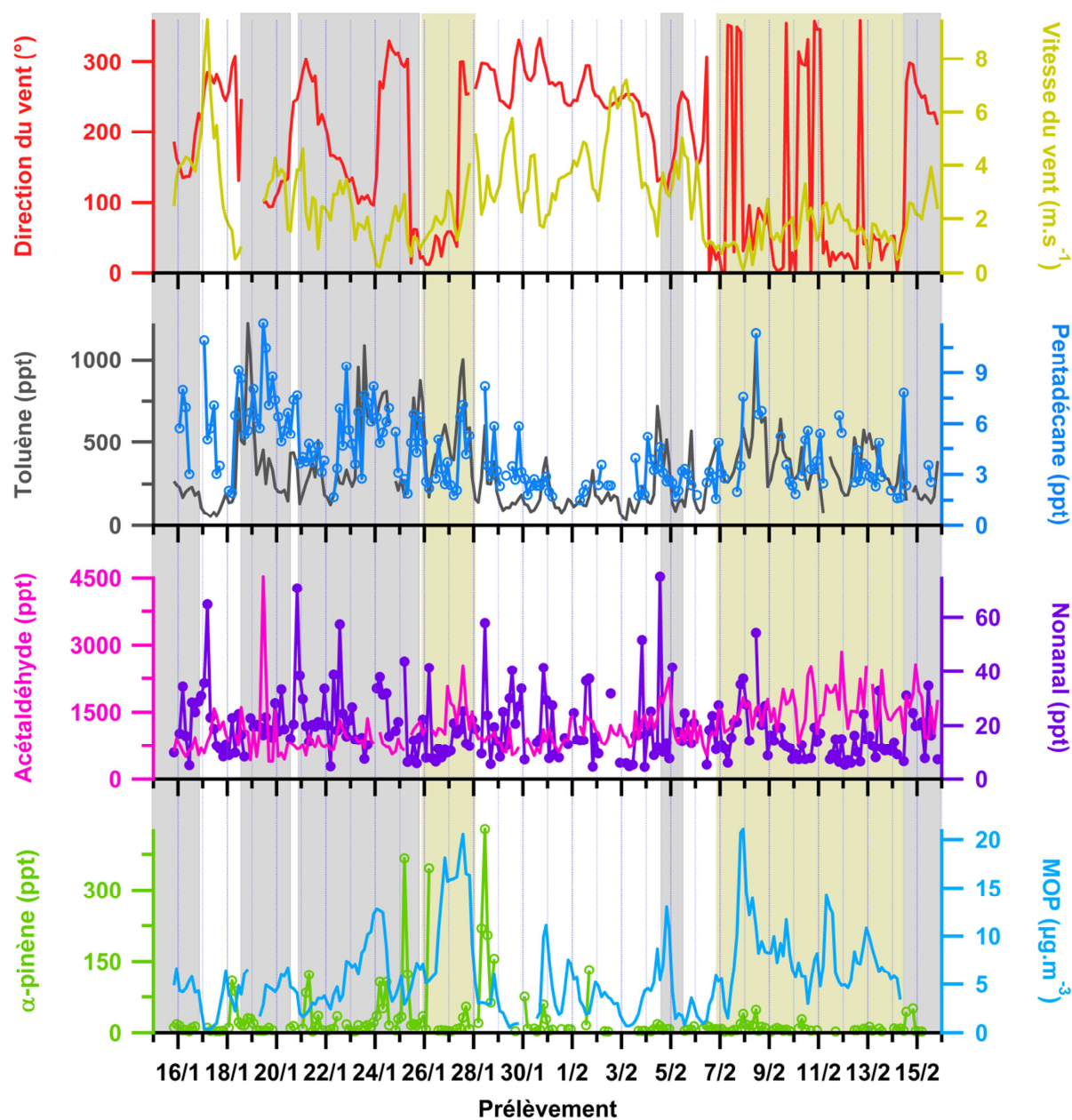


Figure 42 : Série temporelle hivernale de la direction et de la vitesse du vent, du toluène, pentadécane, acétaldéhyde, nonanal, α -pinène et de la MOP. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océanique propre" par un fond blanc et les masses d'air "continental" par un fond jaune.

Tableau 17 : Moyennes et écart-types saisonniers de composés organiques selon le type de masse d'air.

	Été			Hiver		
	Océanique Propre	Océanique Pollué	Continental	Océanique Propre	Océanique Pollué	Continental
Toluène (ppt)	135 ± 106	298 ± 211	-	188 ± 137	310 ± 245	413 ± 182
Pentadécane (ppt)	19 ± 14	29 ± 20	-	4 ± 2	5 ± 2	4 ± 2
Acétaldéhyde (ppt)	487 ± 158	813 ± 311	-	977 ± 265	1 073 ± 620	1 562 ± 431
Nonanal (ppt)	52 ± 40	66 ± 49	-	20 ± 14	22 ± 12	17 ± 16
α-pinène (ppt)	35 ± 37	64 ± 49	-	40 ± 77	28 ± 51	17 ± 47
MOP (µg.m⁻³)	0,9 ± 0,5	2,7 ± 1,6	-	3,2 ± 2,2	5,5 ± 2,8	9,0 ± 4,5

3.2. Caractère régional du déterminant transport et météorologie

L'étude des variations temporelles des composés organiques gazeux et de la MOP a permis de mettre en évidence une influence forte de la typologie des masses d'air sur les concentrations mesurées au SIRTA. Afin d'apprécier l'ampleur de cette influence, les séries temporelles de composés mesurés à la fois au SIRTA et au LHVP sont ici comparées. Les figures 43 et 44 reportent respectivement les séries temporelles estivales et hivernales de deux composés aux réactivités très contrastées (Atkinson and Arey, 2003), l'i-pentane ($k_{OH,i-pentane}=3,6.10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et les m,p-xylènes ($k_{OH,m,p-xylènes}=23,1.10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), et ce au regard des différents types de masses d'air.

Outre la prépondérance des COG mesurés au LHVP précédemment observée (tableau 16), les séries temporelles de l'i-pentane et celles des m,p-xylènes ainsi superposées laissent apparaître des évolutions identiques aux deux sites. Elles apparaissent dépendantes de la typologie des masses d'air, et ce en été et en hiver. En effet, les variations ponctuelles et les niveaux de fond sont affectés de la même façon à chacun des sites, de sorte que les séries temporelles d'un COG obtenues aux deux sites co-varient. Il arrive alors que les séries temporelles des composés soient parfaitement confondues, comme cela est le cas entre le 28 janvier 2010 et le 4 février 2010 pour les m,p-xylènes (figure 44), ou, dans une moindre mesure, entre le 14 et le 21 juillet 2009 (figure 43) pour l'i-pentane. Une telle similitude des évolutions temporelles a pu être observée entre les trois sites de mesures (SIRTA, LHVP et GOLF) pour les teneurs en particules, et notamment de la matière organique particulaire, aussi bien l'été (Freutel et al., 2013) que l'hiver (Crippa et al., 2013). L'ensemble de ces observations confirme bien la forte dépendance des teneurs en COG et autres composés particuliers aux différentes typologies de masse d'air : celle-ci ne se limite pas au seul site du SIRTA, mais elle s'étend jusqu'à l'échelle régionale.

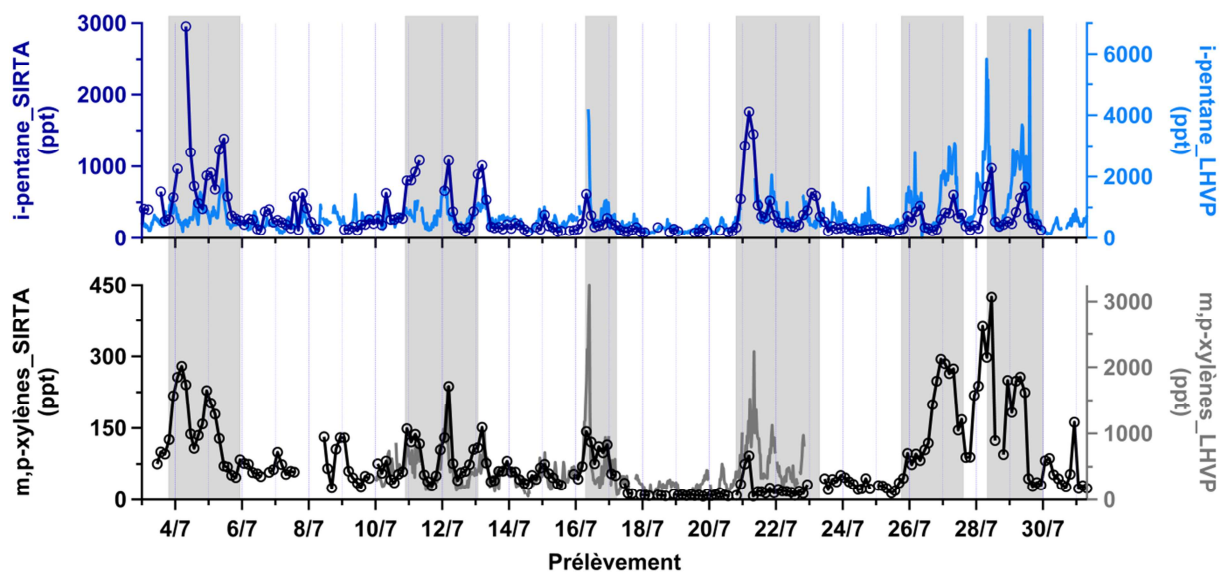


Figure 43 : Séries temporelles estivales de l'i-pentane (haut) et des m,p-xylènes (bas). Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris et les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc.

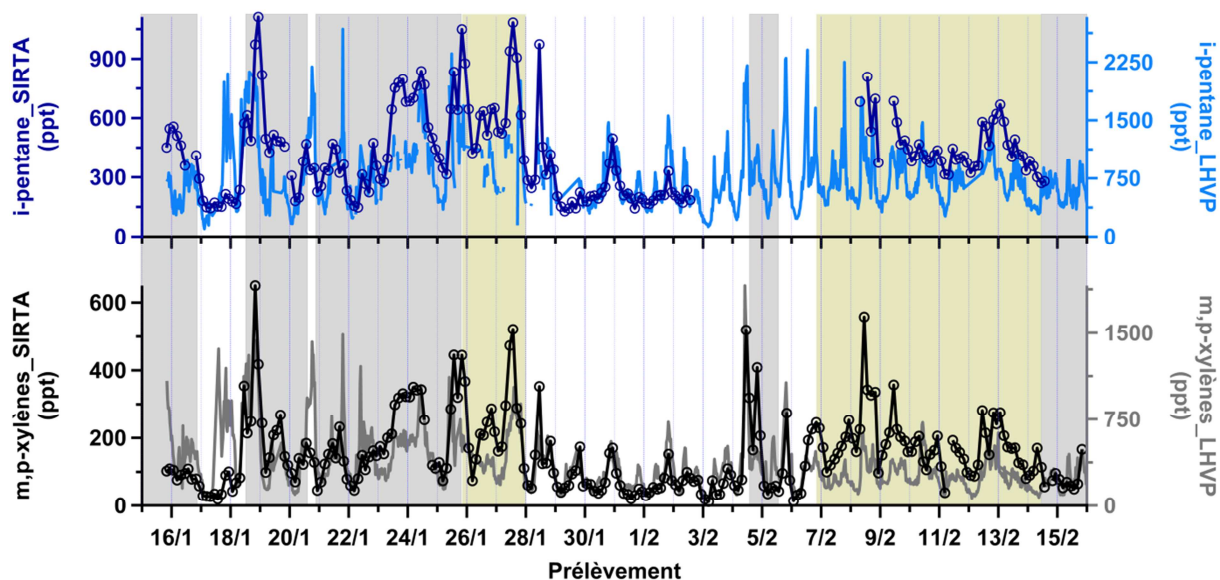


Figure 44 : Séries temporelles hivernales de l'i-pentane (haut) et des m,p-xylènes (bas). Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d'air "continentales" par un fond jaune.

4. Les émissions, un deuxième déterminant de l'évolution des composés organiques gazeux

4.1. Principe

Les émissions des espèces organiques gazeuses sont ici caractérisées à partir de corrélations entre paires de COV, cette méthode permettant de s'affranchir des effets que peut avoir le transport sur l'évolution des teneurs des composés (Roberts et al., 1984). En effet, c'est à partir de la pente de la régression linéaire et de sa qualité, renseignée par le coefficient de détermination (r^2), que des informations relatives aux émissions peuvent être obtenues. Une bonne corrélation des espèces, caractérisée par un coefficient de détermination r^2 tendant vers 1, sera synonyme de source(s) commune(s) aux composés (Parrish et al., 1998). Par ailleurs, pour des espèces aux temps de vie atmosphériques très proches, leur ratio, c'est-à-dire la valeur de la pente de la régression linéaire, se rapprochera du rapport à l'émission (Borbon et al., 2003; Warneke et al., 2007), qui sera ici noté RE. Ce qui suit met ainsi en perspective les corrélations de COV mesurés au SIRTA et celles pour les mêmes COV mesurés au LHVP. Par ailleurs, les RE relatifs aux émissions à l'échappement automobile seront inclus dans la comparaison. Ainsi, l'influence de la source trafic sur les émissions de COG anthropiques au SIRTA pourra être étudiée alors que l'importance de cette source sur les COV mesurés au LHVP a déjà été mise en évidence (Gaimoz et al., 2011; Borbon et al., 2013). Les rapports à l'émission s'appuient sur les facteurs d'émissions (FE) déterminés à l'échappement automobile par Fontaine (2000). À la fin de la décennie 1990, Fontaine a déterminé les FE de plusieurs dizaines de COG, à l'échappement des véhicules roulant en France aux carburants différents (essence ou diesel), possédant ou non un pot catalytique, mais adoptant tous une conduite moyenne caractéristique des zones urbaines. C'est à partir de ces facteurs à l'émission FE que les rapports à l'émission à l'échappement RE ont été calculés, suivant l'équation (44) définie par Borbon et al. (2003) :

$$RE_{COG_i, COG_j} = \frac{\sum_m (FE_{COG_i, m} \times f_m)}{\sum_m (FE_{COG_j, m} \times f_m)} \quad (44)$$

où RE_{COG_i, COG_j} est le rapport à l'émission du COG i par rapport au COG j (ppt/ppt), $FE_{COG_i, m}$ ($FE_{COG_j, m}$) le facteur d'émissions du COG i (COG j) pour le type de motorisation m ($mg \cdot km^{-1}$) et f_m la fraction en % de la distance parcourue par la motorisation de type m . Ici, la motorisation des voitures particulières composant le parc automobile français roulant en 2009-2010, soit durant les campagnes de mesure MEGAPOLI, est telle que les véhicules roulant au diesel représentent 75% du parc, les voitures roulant à l'essence et possédant un pot catalytique en constituent 22.5%, et le reste, soit 2.5% du parc,

est composé de voitures essence ne possédant pas de catalyseur à l'échappement (CCFA, 2011). L'écart-type des rapports à l'émission $RE_{COGi,COGj}$ a été déterminé à partir de ceux des facteurs d'émission, $FE_{COGi,m}$ et $FE_{COGj,m}$.

4.2. Résultats

La comparaison des ratios d'espèces mesurées au SIRTA et au LHVP est illustrée à la figure 45. Les corrélations entre l'éthylbenzène et le toluène d'une part, entre l'i-pentane et l'i-butane d'autre part, mesurés lors des campagnes MEGAPOLI hiver et été y sont représentées. Notons que les COG composant chacune des paires présentent des temps de vie identiques (Atkinson and Arey, 2003). Les rapports à l'émission à l'échappement ($RE_{échappement}$) ont également été reportés sur la figure 45.

4.2.1. Des COG aux sources communes

L'étude de la figure 45 permet dans un premier temps de mettre en avant une information déjà observée, soit l'importance des concentrations des COV anthropiques au LHVP. En effet, à l'exception des corrélations hivernales entre les alcanes C_4 - C_5 , les nuages de points associés aux données du SIRTA se retrouvent dans la partie inférieure de celui des données du LHVP. Malgré ces écarts de concentrations, les données se répartissent en des nuages de points identiques d'un site à l'autre. Des nuages de points aux distributions étroites caractérisent les corrélations entre les paires d'espèces ($r^2 > 0,65$) sur chaque site. Ces corrélations fortes indiquent une (des) source(s) commune(s) à l'éthylbenzène et au toluène, d'une part, et à l'i-pentane et à l'i-butane, d'autre part. Bien que l'i-pentane et l'i-butane mesurés en été présentent une distribution multiple de leurs nuages de points (figure 45d), la distribution est semblable entre les deux sites. Cette distribution met alors en évidence des sources identiques à ces deux espèces, telles que la combustion ou l'évaporation des carburants par les voitures (Monod et al., 2001; So and Wang, 2004; Russo et al., 2010), mais aux compositions en C_4 - C_5 différentes. Afin de comprendre les raisons de cette distribution multiple, la direction du vent correspondante à chaque échantillon est reportée pour le nuage de points des données estivales des alcanes mesurés au SIRTA (figure 45d). Lorsque le SIRTA reçoit des masses d'air depuis le secteur de vent 225° - 330° , un enrichissement en alcanes légers peut être observé, que ce soit en i-butane (partie inférieure du nuage de point) ou en i-pentane (partie supérieure du nuage de point). Gaimoz et al. (2011) ont également mis en évidence un gain en i-butane coïncidant avec l'arrivée des masses d'air de type océanique, lors de travaux menés au printemps 2007 au LHVP. Les masses d'air océaniques correspondant à ces secteurs de vent (225° - 330°) s'enrichissent en alcanes légers suite à leur survol du bassin de la Seine. Cette zone est effet fortement industrialisée avec l'implantation d'établissements

aux secteurs d'activités divers, tels que des procédés de chimie et de parachimie, de traitement de surface ou encore de production de gaz et de pétrole (iREP, 2012). Les proportions dans lesquelles sont émis l'i-butane et l'i-pentane varient donc vraisemblablement d'un secteur d'activité à l'autre, ou en d'autres termes, d'une source à l'autre. Si les parties inférieure et supérieure du nuage de point, qui sont minoritaires par rapport à la distribution centrale, ne sont pas prises en compte, une bonne corrélation peut être observée au SIRTA entre l'i-pentane et l'i-butane ($r^2 = 0,66$), la valeur du ratio s'élevant à 2,09 (ppt/ppt).

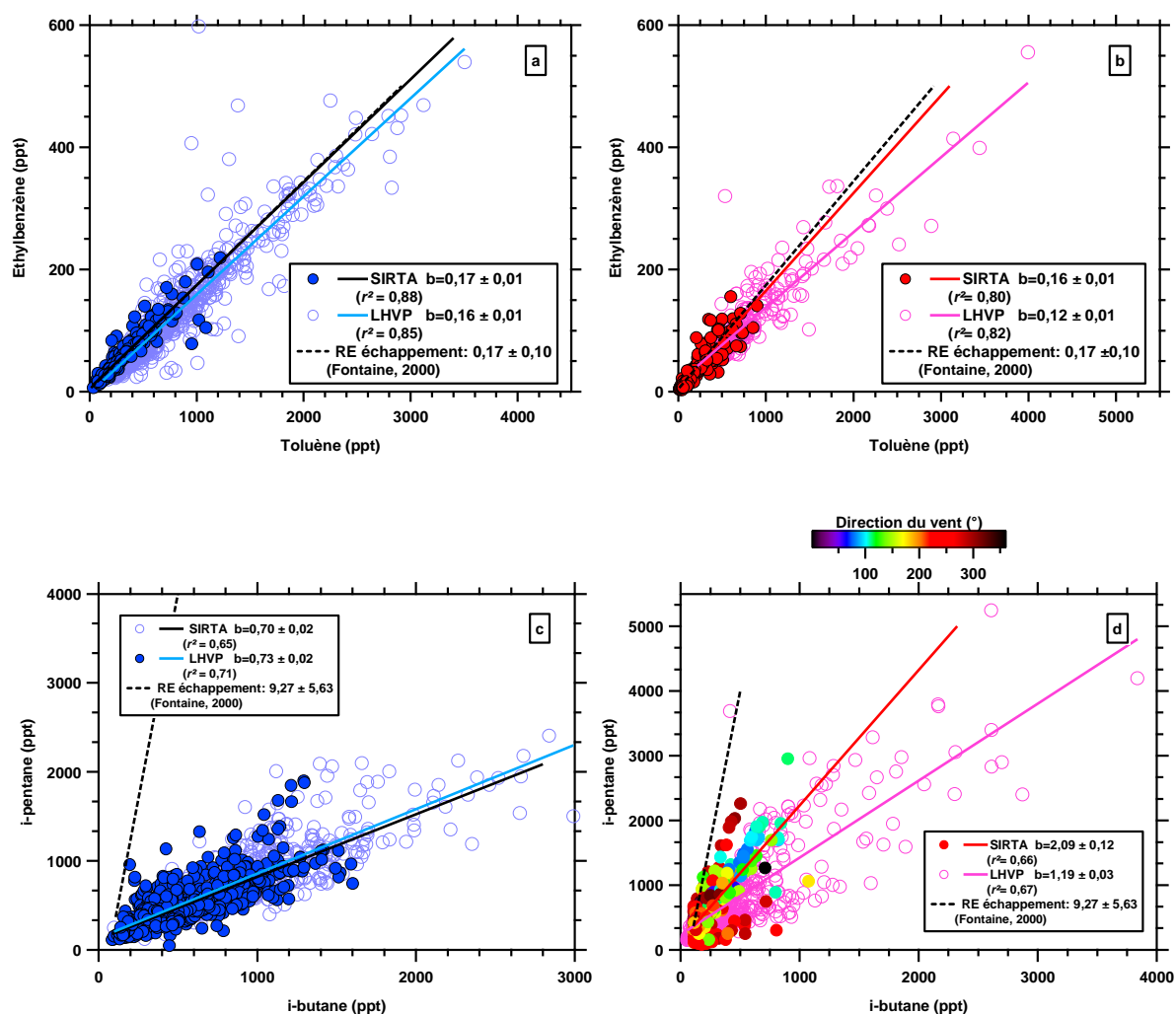


Figure 45 : Corrélations obtenues au SIRTA et au LHVP entre COV : l'éthylbenzène et le toluène (en haut), l'i-pentane et l'i-butane (en bas), en hiver (a, c) et en été (b,d). La régression linéaire de la corrélation estivale i-pentane vs i-butane ne prend pas en compte les parties supérieures et inférieures du nuage de point. La ligne pointillée reportée dans chaque figure représente le rapport à l'émission déterminé à l'échappement automobile (Fontaine, 2000).

4.2.2. Le trafic, source importante de composés aromatiques au SIRTÀ

Les corrélations entre les données hivernales des composés aromatiques et les alcanes C₄-C₅ sont caractérisées par des pentes de régression identiques d'un site à l'autre (figure 45). Un écart maximum de $\pm 6\%$ est en effet observé entre les ratios du SIRTÀ et du LHVP. Ces ratios identiques indiquent une similitude de la composition des émissions entre le SIRTÀ et le LHVP. Finalement, ce constat rend compte d'une même signature des émissions sur les deux sites de mesure. Le caractère régional du site du SIRTÀ ainsi que l'absence significative d'influence locale pour les COG d'origine anthropique sont ainsi mis en évidence. Les ratios des espèces obtenus au SIRTÀ et au LHVP lors de la campagne MEGAPOLI été présentent des différences plus importantes entre les deux sites. Les rapports éthylbenzène/toluène des deux sites parisiens présentent un écart de $\pm 25\%$ (figure 45b) ; le ratio i-pentane/i-butane du SIRTÀ est lui 43% supérieur à celui du LHVP (figure 45d). L'écart constaté pour la paire éthylbenzène-toluène est toutefois modéré par la considération des incertitudes liées à la mesure des espèces par GC-MS au LHVP qui s'élèvent à 20%.

En plus d'être identiques d'un site à l'autre, les ratios de COV aromatiques sont également très proches des RE déterminés à l'échappement. Ainsi, il est difficile de distinguer le RE échappement éthylbenzène/toluène sur la figure 45a, tant il est proche des ratios du SIRTÀ et du LHVP pour la campagne hiver. Pour ce qui est de la campagne estivale (figure 45b), un écart maximum de $\pm 30\%$ est relevé. Cette différence reste cependant inférieure à l'écart-type associé au RE échappement, qui ne représente pas moins de 59% de la valeur de RE. Au regard des valeurs des ratios, du RE échappement et de son écart-type associé, nous pouvons conclure que les émissions à l'échappement automobile sont la source principale de l'éthylbenzène et du toluène au SIRTÀ et au LHVP. La prépondérance de cette source dans les zones urbaine et périurbaine de l'hémisphère nord établie par Borbon et al. (2013) est ainsi confirmée. Cependant l'utilisation de rapports à l'émission déterminés à partir de données de 2000 (Fontaine, 2000) peut apparaître critiquable. La figure 46 représente les corrélations entre l'éthylbenzène et le toluène, mesurés en 2003 et en 2009-2010 en un site urbain de fond de Paris, à la station Airparif de Châtelet (Boynard et al., soumis). Les limites hautes et basses du rapport à l'émission déterminé à l'échappement automobile à partir des données de Fontaine (2000) sont également reportées sur cette figure. La figure 46 indique que si les émissions sont moins importantes en 2009-2010 qu'en 2003, les concentrations en toluène et en éthylbenzène étant moins élevées, le ratio des deux espèces varie très peu, puisque les nuages de point sont bien superposés. La composition des émissions est donc inchangée. Enfin, en considérant le rapport à l'émission déterminé à l'échappement, et l'erreur associé (37%), les nuages de point s'inscrivent bien dans les limites du rapport à l'émission, confirmant donc que ce dernier n'a pas été modifié au-delà de ses limites d'incertitudes. Finalement, l'utilisation des données de Fontaine apparaît comme tout à fait légitime.

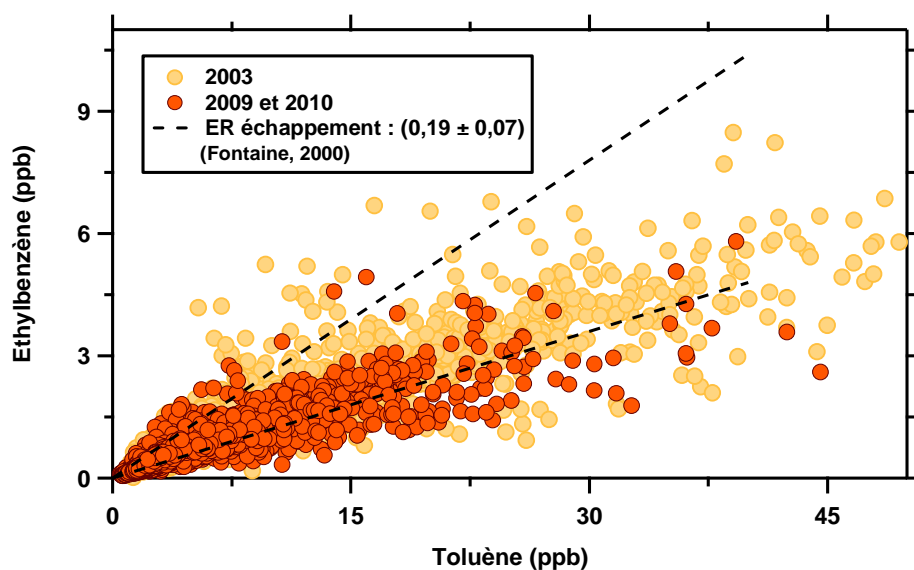


Figure 46 : Comparaison des corrélations entre l'éthylbenzène et le toluène à partir des données AIRPARIF de la station urbaine de fond "Châtelet" de 2003 et de 2009-2010 avec le rapport à l'émission déterminé à l'échappement automobile (Fontaine, 2000).

En ce qui concerne les alcanes légers C_5 et C_4 , d'importantes différences entre le RE échappement et leurs ratios obtenus à partir des données du SIRTA et celles du LHVP sont observées. En moyenne, un facteur 12,6 et 5,7 séparent le RE et les ratios de ces COG déterminés respectivement pour les campagnes MEGAPOLI hiver et MEGAPOLI été. L'important écart observé à partir des données hivernales signifie que la composition générale des carburants en alcanes C_4 et C_5 a été modifiée depuis les travaux de Fontaine (2000), ou alors que la source dominante des émissions de ces COV est différente de la source trafic automobile. Cette dernière hypothèse est confirmée par la distribution multiple des nuages de points de la corrélation des alcanes pour la campagne MEGAPOLI été, tout comme l'écart entre les ratios de COG de la campagne MEGAPOLI été et le RE.

5. La chimie, un troisième déterminant des composés organiques gazeux

Un troisième et dernier déterminant des COG, la chimie, est également étudié à partir des corrélations hivernale et estivale de la paire m,p-xylènes et éthylbenzène. Ces COG d'origine commune ont des temps de vie atmosphériques différents (Atkinson and Arey, 2003). La figure 47 représente les corrélations de ces deux COV obtenues au SIRTA et au LHVP lors des deux campagnes MEGAPOLI. Le rapport à l'émission à l'échappement (RE échappement) y est également reporté.

Quelle que soit la campagne de mesure, les corrélations entre les composés aromatiques sont caractérisées par des nuages de points aux distributions étroites ($r^2 > 0,93$). L'éthylbenzène et les m,p-xylènes sont alors émis par une (des) source(s) commune(s) sur chacun des sites. L'éthylbenzène corrélant bien avec le toluène (figure 45), les trois composés aromatiques ont donc des sources d'émission communes, parmi lesquelles le trafic automobile comme cela a été démontré au paragraphe 4.2.2. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par les ratios m,p-xylènes/éthylbenzène qui sont comparables au RE : un écart maximal de $\pm 23\%$ est observé entre les ratios et le RE, toutes campagnes confondues, tandis que l'erreur sur le RE s'élève à $\pm 38\%$. Lorsque les ratios m,p-xylènes/éthylbenzène obtenus à chacun des sites sont comparés, ceux-ci sont tout à fait identiques l'hiver. Seuls 10% séparent le ratio de ces COG obtenu au SIRTA et celui obtenu au LHVP ; les droites de régression illustrant les ratios en chacun des sites apparaissent d'ailleurs confondues (figure 47a). De tels ratios confirment finalement la similarité des sources d'émission des composés aromatiques aux deux sites de mesure. Cependant, lorsque les ratios déterminés à partir des données de la campagne MEGAPOLI été sont comparés, celui obtenu au SIRTA est inférieur de 38% à celui du LHVP. Les sources d'émission de ces composés étant semblables aux deux sites, l'écart prononcé entre les ratios traduit les effets de la chimie qui prend place au SIRTA. En effet, les m,p-xylènes sont près de 3 fois plus réactifs que l'éthylbenzène (Atkinson and Arey, 2003). Alors que le LHVP est considéré comme étant le site "source" de la mégapole (chapitre II, paragraphe 2.1), la différence de réactivité entraîne au SIRTA la perte par photochimie des m,p-xylènes de façon plus rapide que pour l'éthylbenzène, et donc une diminution du ratio depuis l'émission des COV par des sources communes.

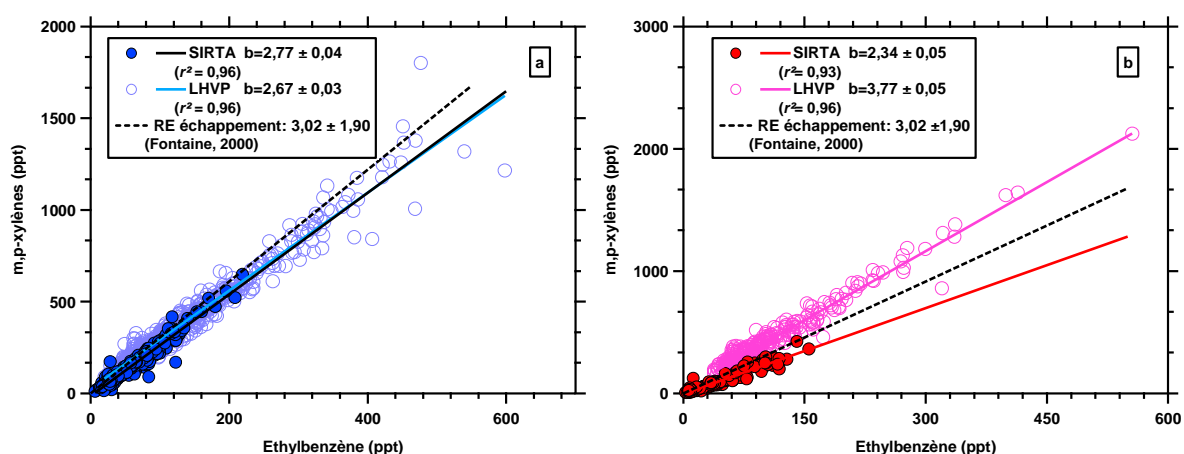


Figure 47 : Corrélations obtenues au SIRTA et au LHVP entre les m,p-xylènes et l'éthylbenzène en hiver (a) et en été (b). La ligne pointillée reportée dans chaque figure représente le rapport à l'émission déterminé à l'échappement automobile (Fontaine, 2000).

6. Conclusions

Le chapitre III a eu comme objectif de décrire les déterminants des composés organiques dans l'atmosphère périurbaine de Paris. Les composés organiques gazeux (COG) sont très largement dominés par les composés carbonylés (80%) dans l'atmosphère périurbaine parisienne, indépendamment de la saison. Malgré cette prépondérance observée, différents cycles de variations saisonnières selon l'origine et la volatilité des composés ont été mis en évidence. Pour les hydrocarbures volatils d'origine anthropique, des concentrations hivernales plus élevées sont observées, en accord avec des études antérieures en zone urbaine. Elles sont le résultat de la combinaison de trois déterminants : une couche de mélange plus basse, une chimie moins active, et/ou des émissions différentes par leur nature et/ou leur intensité. A l'opposé, les concentrations des COG d'origine anthropique de plus faible volatilité sont moins importantes en hiver qu'en été. Un quatrième déterminant gouverne leurs concentrations, à savoir leur partage entre les phases gazeuse et particulaire ; celle-ci est liée aux variations de la température ambiante entre les deux saisons. Les composés organiques oxygénés (COVO), qui peuvent être à la fois d'origine primaire et secondaire, ont des cycles saisonniers contrastés. De manière inattendue, la majorité des COVO présente des concentrations hivernales supérieures à leurs concentrations estivales. Ces résultats suggèrent l'importance de leur source primaire devant leur source secondaire en zone urbaine. Les terpènes et l'isoprène présentent également des variabilités saisonnières différentes d'un composé à l'autre. Seuls l' α -pinène et l'isoprène affichent des concentrations plus élevées en été qu'en hiver. Leurs émissions biogéniques semblent prépondérantes sur les autres types d'émission. Les émissions de limonène et de camphène au SIRTA semblent quant à elles d'origine anthropique primaire.

Alors que Paris est la seule mégapole européenne de plus de 10 millions d'habitants recensée par les Nations Unies (Nations Unies, 2011), ses teneurs en COG sont inférieures aux teneurs relevées dans d'autres mégapoles, et sont plus proches des concentrations mesurées en des sites ruraux ou de fond. Cette observation n'est pas spécifique à l'atmosphère périurbaine du SIRTA, puisque le site urbain du LHVP présente lui aussi des teneurs faibles, tout en restant supérieures à celles observées au SIRTA. Transport et météorologie sont apparus comme étant les principaux déterminants à l'origine de ces faibles niveaux de concentration. Les variations des concentrations des composés organiques gazeux et particuliers dépendent d'une part de l'origine des masses d'air, des conditions de vent et des températures associées. Ceci est vérifié sur l'ensemble des sites de mesure des campagnes MEGAPOLI par la covariation des séries temporelles de COV. D'autre part, les masses d'air d'origine océanique avec des vitesses de vents plus élevées sont dominantes, en particulier durant la campagne MEGAPOLI été et dans une moindre mesure durant la campagne hivernale. De telles conditions sont favorables à la dispersion des COG, mais aussi de la MOP et des autres polluants gazeux et

particulaires. L'importance des émissions et de la chimie a également été mise en évidence par l'analyse des corrélations entre paires de COV. Cette analyse a montré d'une part la signature régionale des émissions des COG d'origine anthropique, qui sont principalement des émissions dues à l'échappement automobile avec pour certains (butanes) une origine industrielle en régime océanique. D'autre part, une influence de la chimie a pu être mise en évidence sur le site du SIRTA pendant l'été. L'ensemble de ces résultats soutiendront la caractérisation des sources des COG et de leur impact sur la formation de l'AOS dans la mégapole parisienne qui sera conduite dans les chapitres suivants.

**CHAPITRE IV :
LES SOURCES DES
COMPOSÉS ORGANIQUES GAZEUX
DANS L'ATMOSPHÈRE PÉRIURBAINE
DE LA MEGAPOLE PARISIENNE**

Le chapitre IV a pour objectif de déterminer l'origine des COV et COV-I qui ont été mesurés au site périurbain du SIRTA. Jusqu'ici, les analyses conduites au chapitre III ont montré la signature régionale des émissions des COV d'origine anthropique principalement dominée par les émissions dues à l'échappement automobile. Ici, en plus de la source trafic automobile, nous chercherons idéalement à identifier et quantifier les contributions relatives de l'ensemble des sources des COG mesurés au SIRTA, ou les signatures de source. Pour ce faire, le modèle statistique "sources-récepteur" PMF sera appliqué à l'ensemble des COV et COV-I renseignés lors de chacune des campagnes MEGAPOLI. Basé sur le principe de conservation de masse, le modèle PMF permet en effet d'associer les concentrations mesurées en un site récepteur aux quantités d'espèces émises en un site émetteur, sans que la connaissance préalable des sources soit requise. Cette dernière caractéristique du PMF doit ainsi nous permettre d'identifier des signatures de sources de composés dont les sources d'émission en zone urbaine n'ont jamais fait l'objet d'étude, à savoir les n-aldéhydes C₇-C₁₀ et les alcanes à la volatilité intermédiaire.

Les interprétations des facteurs extraits du modèle PMF dépendent grandement de la qualité des données d'entrée et du choix des indicateurs statistiques. La méthodologie d'application du modèle, le choix des données d'entrée et la détermination de la solution optimale seront donc attentivement examinés dans une première partie. Les différents facteurs composant ces solutions seront ensuite étudiés pour pouvoir idéalement associer chacun d'eux à une empreinte de source. Enfin, les contributions relatives saisonnières seront discutées. Il s'agira d'étudier la représentativité des facteurs sur l'ensemble de la campagne de mesure ainsi que les variations temporelles de leurs contributions. Cette approche devrait permettre d'améliorer les connaissances sur l'origine des composés par famille d'espèces, dans le but d'identifier les sources importantes de chacun des COV et COV-I.

1. Application du modèle PMF

1.1. Préparation des données d'entrée

L'analyse d'un jeu de données par le modèle statistique PMF requiert une préparation minutieuse des données d'entrée. Celles-ci doivent être composées d'une matrice des observations et d'une matrice des incertitudes associées aux observations. Le paragraphe qui suit décrit la préparation de ces deux matrices.

1.1.1. Matrice des observations

Selon l'équation (4) (chapitre I), x_{ij} est la matrice des observations reportant la concentration de l'espèce i observée à l'échantillon j . Lors de la préparation de cette matrice, il faut s'assurer que toutes les observations sont renseignées, aucune donnée manquante n'étant tolérée par le modèle. Afin de remplir ce critère, plusieurs approches ont été définies par les utilisateurs du PMF (Polissar et al., 1998; Hopke, 2000; Reff et al., 2007). Dans le cas d'un composé non détecté sur un échantillon, il peut être choisi de retirer soit l'ensemble des données correspondant à l'échantillon incriminé, soit l'ensemble des données du composé concerné. Ces deux options sont adaptées aux échantillons et aux espèces qui présentent un nombre important de données manquantes. Autrement, elles peuvent s'avérer contraignantes car elles conduisent à une altération significative de la matrice d'observations et à une perte importante d'informations (Polissar et al., 1998). Une dernière alternative consiste à remplacer la valeur manquante par la médiane horaire, les échantillons étant prélevés quotidiennement à la même heure. Outre les données manquantes, les observations inférieures à la limite de détection doivent elles-aussi être remplacées. Il est alors d'usage de remplacer ces données par la valeur de la limite de détection du composé divisée par deux (Kim et al., 2003; Reff et al., 2007; Sauvage et al., 2009).

Pour résumer, la valeur de l'observation du composé i à l'échantillon j , soit x_{ij} , sera définie suivant l'équation (45) (Xiang et al., 2012) :

$$x_{ij} = \begin{cases} x_{ij}, & \text{si } x_{ij} \geq LD_i \\ LD_i/2, & \text{si } x_{ij} < LD_i \\ \bar{x}_i, & \text{si } x_{ij} \text{ manquante} \end{cases} \quad (45)$$

avec LD_i limite de détection du composé i , et \bar{x}_i la médiane trihoraire calculée à partir de l'ensemble des données x_i de l'espèce i .

La question du maintien des espèces pour lesquelles de nombreuses données ont été remplacées, car manquantes ou inférieures à la limite de détection, est primordiale car elle détermine la qualité de la modélisation par le PMF. Ces espèces peuvent en effet contraindre les profils de source résultant des analyses PMF par leur variabilité "substituée". Le tableau 18 détaille le nombre de données manquantes, inférieures à la limite de détection et remplacées pour les COV et COV-I mesurés lors des campagnes MEGAPOLI.

Chapitre IV : Les sources des Composés Organiques Gazeux dans l'atmosphère périurbaine de la Mégapole parisienne

Tableau 18 : Nombre de données manquantes et de données inférieures à la limite de détection, et pourcentage de données remplacées de chaque COV et COV-I mesurés au SIRTA lors des campagnes MEGAPOLI. Les espèces dont le pourcentage de données remplacées est en italique gras et souligné ont été écartées des analyses PMF car elles présentent au moins 75% de données remplacées.

Composé	MEGAPOLI Été			MEGAPOLI Hiver		
	Manquantes	< LD	Remplacées (%)	Manquantes	< LD	Remplacées (%)
i-butane	146	0	64	62	0	25
n-butane	70	0	31	62	0	25
i-pentane	37	20	25	62	0	25
n-pentane	42	50	41	nd	nd	-
Hexane	137	59	<u>86</u>	85	100	74
Nonane	22	12	15	3	0	1
Décane	21	23	19	4	0	2
Undécane	21	3	11	3	1	2
Dodécane	21	1	10	6	13	8
Tridécane	80	92	<u>76</u>	6	102	43
Tétradécane	22	2	11	16	158	70
Pentadécane	21	1	10	51	21	29
Hexadécane	24	12	16	nd	nd	-
Toluène	21	0	9	3	0	1
Benzène	nd	nd	-	3	0	1
Ethylbenzène	21	1	10	3	0	1
m,p-xylènes	23	0	10	3	0	1
o-xylène	21	1	10	3	0	1
α -pinène	31	0	14	23	62	34
β -pinène	115	4	52	nd	nd	-
Camphène	nd	nd	-	4	6	4
Limonène	33	14	21	7	12	8
Isoprène	42	9	22	174	59	<u>94</u>
Formaldéhyde	19	0	8	8	0	3
Acétaldéhyde	18	0	8	8	0	3
Acétone	17	0	7	7	0	3
Propanal	17	6	10	1	5	2
Méthylvinylcétone (MVK)	19	6	11	12	167	72
Butéanal	3	224	<u>100</u>	1	25	10
Butan-2-one (MEK)	19	0	8	16	14	12
Méthacroléine	22	38	26	14	66	32
i,n-butanal	19	49	30	1	8	4
Benzaldéhyde	23	52	33	8	4	5
Glyoxal	19	2	9	6	12	7
i-pentanal	4	190	<u>85</u>	1	64	26
Pentanal + o-tolualdéhyde	19	144	72	0	87	35
m,p-tolualdéhydes	6	221	<u>100</u>	0	217	<u>87</u>
Méthylglyoxal	22	30	23	10	22	13
2,5-diméthylbenzaldéhyde	3	209	<u>93</u>	9	15	10
Hexanal	80	11	40	4	6	4
Heptanal	55	4	26	5	1	2
Octanal	23	4	12	nd	nd	-
Nonanal	28	4	14	8	21	12
Decanal	38	4	19	nd	nd	-

nd: non détecté

Dans l'ensemble, les composés gazeux ont moins de 50% de leurs données remplacées. Seules 9 des espèces mesurées en juillet et 5 composés mesurés lors de la campagne MEGPAOLI hiver présentent un pourcentage de données remplacées plus important, certaines affichant même plus de 75% de données remplacées. Elles sont au nombre de six et de deux au sein des jeux de données associés respectivement à la campagne MEGAPOLI été et à la campagne MEGAPOLI hiver. Si des recommandations concernant la prise en compte des composés en fonction du pourcentage d'observations inférieures à la limite de détection ont été émises par le passé (Buzcu-Guven et al., 2007; Reff et al., 2007; Choi et al., 2010b), elles sont moins nombreuses en ce qui concerne les espèces aux nombreuses données remplacées (Xie and Berkowitz, 2006; Lau et al., 2010). Alors que la substitution des données peut être un avantage lorsqu'elle est occasionnelle, car elle permet de conserver des espèces lors de l'analyse PMF, il a semblé qu'elle était dépourvue de sens pour les composés gazeux dont il a fallu remplacer plus de 75% des données. Il a donc été décidé d'écarter ces COV et COV-I de l'analyse PMF, à savoir le tridécane, l'hexane, les m,p-tolualdéhydes, le 2,5-diméthylbenzaldéhyde, l'i-pentanal et le buténal du jeu de données estival, l'isoprène et les m,p-tolualdéhydes du jeu de données MEGAPOLI hiver.

1.1.2. Matrice des incertitudes

À la préparation de la matrice d'observation s'ajoute celle de la matrice des incertitudes associées, puisque c'est au moyen de cette dernière que l'outil PMF cherchera à réduire la valeur de $Q(E)$, c'est-à-dire l'écart entre les données observées sur le terrain et celles qu'il modélisera (équation (6), chapitre I). Les incertitudes s_{ij} associées aux différents x_{ij} sont déterminées différemment selon leur mode d'obtention (observation ou substitution). Pour mieux limiter l'importance des données remplacées lors de l'analyse PMF, d'importantes incertitudes leurs sont attribuées, celles-ci étant calculées telles que présentées par l'équation (46) (Hopke, 2000; Reff et al., 2007) :

$$s_{ij} = \begin{cases} (LD_i/3) + 2 \times u(x_{ij}) \times x_{ij}, & \text{si } x_{ij} \geq LD_i \\ 5 \times LD_i/6, & \text{si } x_{ij} < LD_i \\ 4 \times \bar{x}_i, & \text{si } x_{ij} \text{ manquante} \end{cases} \quad (46)$$

où $u(x_{ij})$ est l'incertitude relative sur la concentration analysée x_{ij} , qui a été déterminée au chapitre II. Au-delà des incertitudes liées aux mesures, certaines études ont intégré une composante liée à la réactivité des espèces (Latella et al., 2005; Sauvage et al., 2009). De la sorte, le principe de conservation de la masse inhérent au PMF est bien respecté. Si, cette approche est nécessaire pour toute étude des sources de COG mesurés en des zones éloignées des sources, nous avons fait le choix de ne pas intégrer d'incertitudes liées à la réactivité des espèces dans le cadre de ces analyses PMF.

Nous étudierons cependant les éventuelles conséquences de ce choix sur la composition de nos facteurs PMF pour le jeu de données estival.

Paatero et Hopke (2003) ont mis au point une méthode permettant de juger de la qualité générale des données d'un composé, et d'évaluer d'avantage son importance au besoin. Il faut pour cela examiner la valeur du rapport signal-sur-bruit (S/B), déterminé par l'équation (47) (U.S. EPA, 2008) :

$$\left(\frac{S}{B}\right) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_{ij} - s_{ij})^2}{\sum_{i=1}^n s_{ij}^2}} \quad (47)$$

Au regard de l'équation (47), un composé *i* caractérisé soit par des concentrations faibles soit par un nombre important d'observations *j* associées à des incertitudes s_{ij} relativement élevées aura un rapport S/B faible. Par exemple, selon ce rapport, la qualité des données d'un composé pourra être considérée comme forte, faible voire même mauvaise selon les critères présentés par l'équation (48) (Paatero and Hopke, 2003) :

$$\begin{cases} S/B \geq 2, & \text{qualité forte} \\ 0,2 < S/B < 2, & \text{qualité faible} \\ S/B \leq 0,2, & \text{mauvaise qualité} \end{cases} \quad (48)$$

Pour les composés aux données de qualités faible et mauvaise, cette classification offre ainsi la possibilité de pondérer les incertitudes de chacune des observations d'un composé *i*, réduisant alors l'importance de l'espèce au cours des analyses PMF. Pour une espèce *i* dont la qualité des données est faible, il est préconisé de multiplier l'ensemble des incertitudes s_{ij} associées aux données x_{ij} par un facteur 2 ou 3 ; un facteur 5 à 10 pour celui présentant un S/B inférieur à 0,2 (Paatero and Hopke, 2003). Il peut même être choisi d'exclure ces dernières espèces du jeu de données pour les analyses PMF (Paatero and Hopke, 2003).

Le programme EPA PMF 3 calcule directement la valeur du rapport S/B de chacun des composés gazeux dès que les données d'entrées, observations et incertitudes, sont renseignées. Les valeurs obtenues pour les différents COV et COV-I mesurés au SIRTA durant chacune des campagnes MEGAPOLI sont présentées au tableau 19. Sur l'ensemble des composés mesurés l'été et conservés pour l'analyse PMF, aucun n'est caractérisé par un rapport S/B supérieur à 2, caractéristique de données de qualité élevée. Compris entre 0,66 et 1,6, les rapports sont peu élevés, inférieurs à 1 pour 24 des 37 composés gazeux. Compte tenu de ces valeurs, augmenter l'incertitude de l'ensemble des espèces n'améliorerait aucunement les résultats du modèle, le rapport S/B apparaît ici insuffisant. Il a alors été choisi de réduire l'importance des espèces dans le modèle PMF non pas sur la seule valeur de

Chapitre IV : Les sources des Composés Organiques Gazeux dans l'atmosphère périurbaine de la Mégapole parisienne

leur rapport S/B, mais également sur le nombre de données remplacées, précédemment déterminées (tableau 18). Ainsi, les incertitudes des espèces dont 50% à 75% des données ont été substituées ont été augmentées. Les espèces ainsi concernées sont le β -pinène, l'i-butane, et le pentanal+o-tolualdéhyde, le programme PMF EPA 3 multiplie alors leurs incertitudes par un facteur 3 (U.S. EPA, 2008).

Tableau 19 : Rapport signal-sur-bruit des différentes espèces mesurées lors des campagnes MEGAPOLI été et hiver. Les espèces pour lesquelles la valeur du rapport signal-sur-bruit est surlignée ont été pondérées en multipliant leurs incertitudes par 3.

Composé	Été	Hiver
i-butane	<u>0.75</u>	0.79
n-butane	0.83	0.80
i-pentane	0.89	0.78
n-pentane	0.78	nd
Hexane	ni	<u>0.71</u>
Nonane	1.55	2.61
Décane	1.57	2.53
Undécane	1.36	2.51
Dodécane	1.50	1.80
Tridécane	ni	1.15
Tétradécane	1.21	<u>1.23</u>
Pentadécane	1.19	0.90
Hexadécane	1.00	nd
Toluène	1.39	2.74
Benzène	nd	2.70
Ethylbenzène	1.36	2.79
m,p-xylènes	1.40	2.71
o-xylène	1.27	2.81
α -pinène	1.14	5.84
β -pinène	<u>0.79</u>	nd
Camphène	nd	2.70
Limonène	1.18	3.34
Isoprène	0.84	ni
Formaldéhyde	0.95	1.01
Acétaldéhyde	0.66	0.58
Acétone	0.93	1.14
Propanal	0.68	0.55
Méthylvinylcétone (MVK)	0.78	<u>0.73</u>
Buténal	ni	2.49
Butan-2-one (MEK)	0.69	0.67
Méthacroléine	0.66	0.66
i,n-butanal	0.95	2.26
Benzaldéhyde	0.89	1.16
Glyoxal	0.69	0.70
i-pentanal	ni	1.26
Pentanal + o-tolualdéhyde	<u>0.66</u>	1.05
m,p-tolualdéhydes	ni	ni
Méthylglyoxal	0.86	1.02
2,5-diméthylbenzaldéhyde	ni	0.52

ni: non intégré aux analyses PMF ; nd: non détecté

Tableau 19 (suite et fin) : Rapport signal-sur-bruit des différentes espèces mesurées lors des campagnes MEGAPOLI été et hiver. Les espèces pour lesquelles la valeur du rapport signal-sur-bruit est surlignée ont été pondérées en multipliant leurs incertitudes par 3.

Composé	Été	Hiver
Hexanal	0.85	1.55
Heptanal	0.88	1.17
Octanal	0.94	nd
Nonanal	0.74	0.75
Décanal	0.77	nd

Les composés mesurés lors de MEGAPOLI hiver présentent des rapports signal-sur-bruit plus élevés. Pour plus d'un tiers des espèces gazeuses, le rapport est même supérieur à 2. Malgré la plus grande variabilité affichée par les rapports S/B, ceux-ci étant compris entre 0,52 et 5,8, le choix des espèces dont l'incertitude sera dégradée pour l'analyse PMF repose sur les mêmes critères que ceux appliqués au jeu de données estival. Le tétradécane, l'hexane et la MVK sont ainsi concernés par une augmentation de leurs incertitudes, qui seront alors triplées en vue de l'analyse PMF.

1.2. Identification du nombre de facteurs optimal

1.2.1. Méthodologie

La préparation des données d'entrée achevée, l'analyse statistique PMF peut alors être appliquée aux données du carbone organique gazeux mesuré au SIRTA lors des campagnes MEGAPOLI. Les analyses PMF de chacun des jeux de données doivent aboutir à l'identification des k facteurs interprétables constituant la solution optimale de ces analyses. C'est en suivant une méthodologie précise, qui peut être schématisée par le logigramme présenté à la figure 48, que la solution optimale est déterminée. Parce que le nombre de facteurs n'est pas connu à priori, les analyses PMF d'un jeu de données débutent par l'exécution successive du modèle pour un nombre croissant de facteurs. L'identification de la solution optimale est alors menée en étudiant les facteurs des différentes solutions. Dans un premier temps, les résultats obtenus pour chacune des exécutions sont analysés au regard d'indicateurs statistiques pour l'identification de la solution optimale : r^2 , IM et IS. r^2 est le coefficient de détermination de la corrélation entre les contributions totales modélisées et les concentrations totales mesurées. IM et IS sont respectivement la moyenne et l'écart-type maximums des résidus r_{ij} des espèces qui sont définis tels que :

$$r_{ij} = \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \quad (49)$$

$$IM = \max \left(\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m r_{ij} \right) \text{ pour } i = 1 \dots n \quad (50)$$

$$IS = \max \left(\sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{j=1}^m (r_{ij} - \bar{r}_i)^2} \right) \text{ pour } i = 1 \dots n \quad (51)$$

avec r_{ij} résidu de la modélisation de l'espèce i pour l'observation j , e_{ij} la partie non expliquée par le modèle, s_{ij} l'incertitude associée à l'observation j de l'espèce i , m le nombre d'observations, et \bar{r}_i la moyenne des résidus de l'espèce i .

La modélisation des espèces, caractérisée par r^2 , étant améliorée avec l'augmentation du nombre de facteurs, e_{ij} et donc r_{ij} , IM et IS diminuent. Il s'agit alors de considérer la solution à k facteurs pour laquelle IM et IS sont nettement plus faibles et r^2 plus élevé que ceux de la solution à $(k-1)$ facteurs.

La rotation des facteurs de la solution identifiée comme idéale est ensuite étudiée par application du paramètre "Fpeak" à la solution à k facteurs, mais aussi à celles à $(k-1)$ et $(k+1)$ facteurs (annexe 1). Une fois le Fpeak idéal identifié, les solutions sont étudiées au regard du ratio moyen des contributions totales modélisées et des concentrations totales mesurées. Les corrélations entre facteurs sont également analysées ; deux facteurs dépendants et présentant des compositions identiques ne seraient finalement qu'un seul et même facteur divisé en deux. Finalement, la solution présentant le ratio moyen le plus élevé et composé de facteurs qui ne corrèlent pas entre eux est identifiée comme étant la solution idéale.

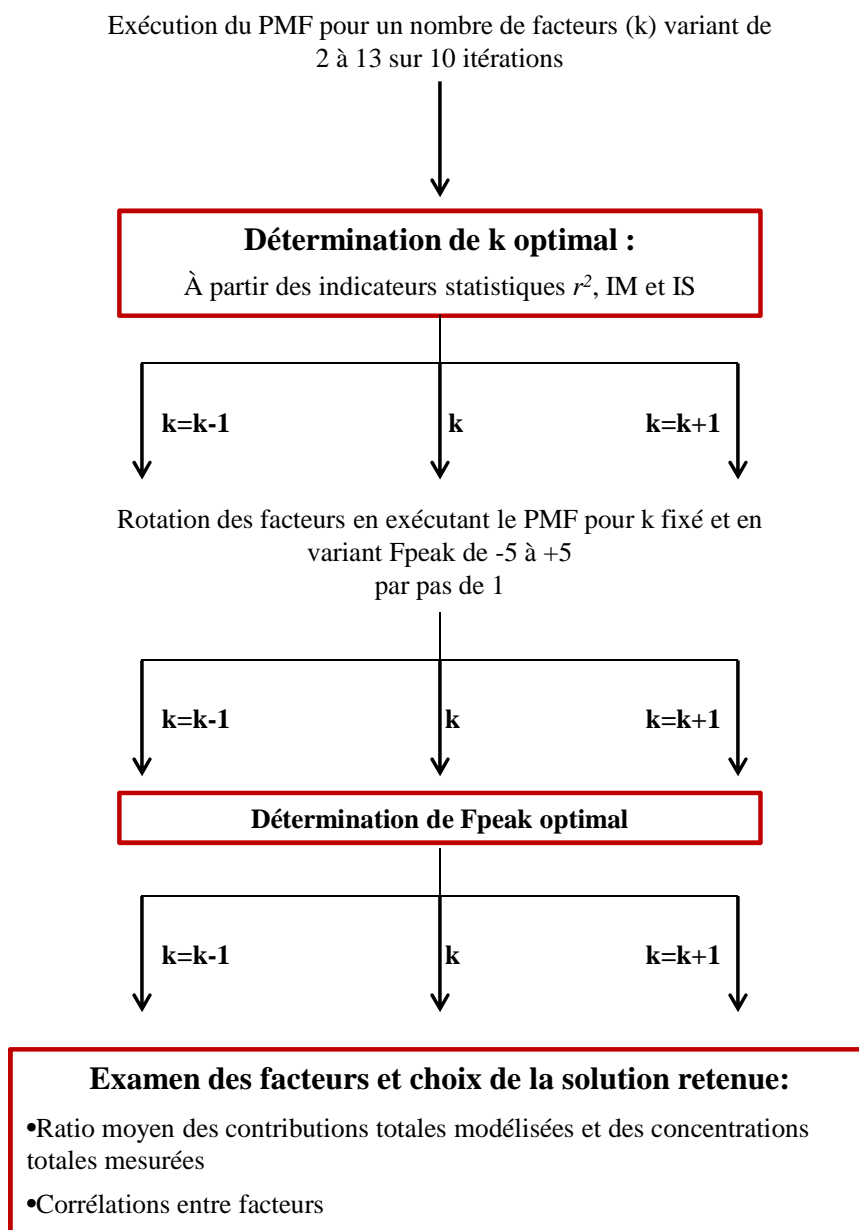


Figure 48 : Logigramme représentant la méthodologie d'application du PMF pour cette étude.

1.2.2. Solutions optimales

L'application de la méthodologie précédemment présentée a permis d'identifier les solutions optimales de chacun des jeux de données MEGAPOLI. Le tableau 20 résume ainsi l'ensemble des paramètres caractérisant les analyses PMF et les solutions optimales. Le détail concernant la recherche des solutions idéales est quant à lui donné aux annexes 7 et 8.

Les solutions à 5 et 7 facteurs ont ainsi été identifiées comme étant celles expliquant le mieux les teneurs et les variations des espèces organiques gazeuses mesurés respectivement lors des campagnes MEGAPOLI estivale et hivernale. Ces solutions expliquent ainsi plus de 73% de la concentration totale des COG mesurés. Ce sont donc ces solutions qui ont été retenues.

Tableau 20 : Paramètres de modélisation par PMF des observations des composés organiques gazeux lors des campagnes MEGAPOLI été et hiver.

	Campagne d'observations estivale	Campagne d'observations hivernale
n (échantillons)	227	249
m (espèces)	36	37
k (facteurs)	5	7
Q(E)	7517	6326
Fpeak	0	-1
COG_{modélisé} vs COG_{observé} (r^2)	0,73	0,81
Ratio moyen COG_{modélisé}/COG_{observé}	0,97	0,98
Nombre d'espèces à la part inexpliquée > 25%	26	24

1.2.3. Modélisation des différents composés organiques gazeux

Alors que les bonnes modélisations des concentrations totales des COG ont été mises en évidence, il apparaît important de considérer la qualité de la modélisation de chacun des COV et COV-I intégré aux analyses PMF. L'objectif de cette démarche n'est pas de remettre en cause la validité des solutions définies comme optimales, il s'agit plutôt de mieux cerner les limites de chacune des modélisations, pour in fine aider à l'interprétation des facteurs PMF. Le tableau 21 présente ainsi les coefficients de déterminations r^2_i caractérisant la corrélation entre les données modélisées par le PMF et les données mesurées pour chaque espèce i . Il est important de noter que ces valeurs caractérisent la modélisation en considérant chaque campagne dans son ensemble, et ne préfigurent en rien de changements épisodiques dans la qualité de la modélisation.

Le tableau 21 laisse apparaître des modélisations d'espèces aux résultats plus mitigés d'une campagne à l'autre, comme cela est le cas pour l'i-pentane ou le nonanal. De mauvaises modélisations sont par ailleurs observées pour quelques composés, dont la méthylvinylcétone ou la méthacroléine ($r^2 < 0,38$). En revanche, les composés aromatiques et les alcanes C₉-C₁₂ sont bien modélisés par le PMF ($r^2 > 0,8$), et ce quel que soit le jeu de données considéré. Finalement, il apparaît que les espèces les mieux modélisées sont celles qui présentent les concentrations les plus élevées (tableau 15, chapitre III), le

Chapitre IV : Les sources des Composés Organiques Gazeux dans l'atmosphère périurbaine de la Mégapole parisienne

nombre de données remplacées peu important (<15%), et donc les rapports S/N les plus élevés (tableau 19). Pour une espèce *i*, la qualité de la modélisation sur l'ensemble d'une campagne donnée est logiquement liée à ses concentrations et à leur variabilité.

Tableau 21 : Coefficient de détermination r^2 des corrélations entre les données observées et les données modélisées d'une espèce. Les coefficients de r^2 supérieurs à 75% sont indiqués en gras, ceux inférieurs à 25% sont soulignés.

Composé	PMF Été	PMF Hiver
i-butane	<u>0.07</u>	0.63
n-butane	<u>0.10</u>	0.29
i-pentane	<u>0.38</u>	0.68
n-pentane	0.44	nd
Hexane	<i>ni</i>	0.38
Nonane	0.90	0.97
Décane	0.95	0.98
Undécane	0.92	0.96
Dodécane	0.93	0.83
Tridécane	<i>ni</i>	0.54
Tétradécane	0.78	<u>0.17</u>
Pentadécane	0.59	0.26
Hexadécane	0.50	nd
Toluène	0.88	0.93
Benzène	nd	0.96
Ethylbenzène	0.95	0.97
m,p-xylènes	0.91	0.97
o-xylène	0.95	0.98
α -pinène	0.63	0.99
β -pinène	0.29	nd
Camphène	nd	0.95
Limonène	0.46	0.88
Isoprène	<u>0.09</u>	<i>ni</i>
Formaldéhyde	<u>0.20</u>	0.38
Acétaldéhyde	0.71	0.32
Acétone	0.55	0.49
Propanal	0.58	0.53
Méthylvinylcétone (MVK)	0.36	<u>0.00</u>
Buténal	<i>ni</i>	0.95
Butan-2-one (MEK)	0.39	<u>0.13</u>
Méthacroléine	<u>0.04</u>	<u>0.23</u>
i,n-butanal	0.30	<u>0.06</u>
Benzaldéhyde	0.40	0.70
Glyoxal	<u>0.17</u>	0.36
i-pentanal	<i>ni</i>	0.39
Pentanal + o-tolualdéhyde	0.33	0.39
m,p-tolualdéhydes	<i>ni</i>	<i>ni</i>
Méthylglyoxal	<u>0.23</u>	0.37
2,5-diméthylbenzaldéhyde	<i>ni</i>	0.64
Hexanal	0.42	<u>0.15</u>
Heptanal	0.71	<u>0.57</u>
Octanal	0.76	nd
Nonanal	0.73	0.25
Decanal	0.56	nd

ni: non intégré aux analyses PMF ; nd: non détecté

2. Les sources du carbone organique gazeux dans l'atmosphère périurbaine de Paris

Il s'agit à présent d'interpréter chacun des 12 facteurs constituant les solutions optimales retenues pour les campagnes d'été et d'hiver. Qu'ils constituent la solution optimale du jeu de données estival (solution du PMF été) ou du jeu de données hivernal (solution du PMF hiver), les facteurs associés à des sources identiques sont ici présentés conjointement. L'évolution des facteurs d'une campagne à l'autre peut alors être étudiée en deux étapes. La première étape consiste en l'identification des facteurs par l'examen de leur profil de source. Il s'agira alors de comparer leurs profils de source à ceux reportés dans la littérature. La seconde étape est une analyse des contributions des facteurs qui sera notamment menée à partir de leurs profils journaliers, de leurs séries temporelles et de leurs corrélations avec des traceurs.

2.1. Les facteurs de COG anthropiques primaires

2.1.1. Les profils de source

Deux facteurs de la solution PMF été, F1-E et F2-E, et trois autres de la solution PMF hiver, F1-H, F2-H et F3-H, sont caractérisés par une contribution importante de COG traceurs de sources anthropiques primaires. Les profils de source de ces facteurs sont présentés aux figures 49 et 50. Un profil de source permet d'observer à la fois la contribution relative de chacune des espèces au facteur, soit le poids des espèces exprimé en pourcentage du facteur (axe vertical gauche) et la contribution relative du facteur à chacune des espèces, soit le poids du facteur exprimé en pourcentage de l'espèce donnée (axe vertical droit). Ces deux informations sont nécessaires pour identifier les espèces qui dominent les différents facteurs, et celles fortement expliquées par les facteurs. Cette dernière donnée est de toute importance notamment pour les espèces dont les sources d'émission ne sont pas connues. Les profils de sources des cinq facteurs (figures 49 et 50) mettent ainsi en évidence l'importance des alcanes, principalement les alcanes C₄-C₅, et des espèces aromatiques à chacun de ces facteurs ; ces composés représentent 41% à 80% de la composition des facteurs. Ces espèces sont classiquement associées aux procédés d'évaporation de carburant et à ceux de combustion, liés ou non au trafic automobile (Cai et al., 2010; Lau et al., 2010; Ling et al., 2011), suggérant que ces facteurs sont représentatifs de ces sources.

Le profil de source du facteur F1-H est caractérisé par une contribution importante du toluène et des m,p-xylènes (figure 49). Ensemble, ces composés expliquent 43% de F1-H. En revanche, le benzène présente une contribution nulle à ce facteur. Or, le benzène est un traceur de la source chauffage domestique (Schauer et al., 2001; Hedberg et al., 2002; Gaeggeler et al., 2008; Sauvage et al., 2009) depuis que sa teneur maximale dans les carburants pour automobile a été limitée à 1% (Directive

98/70/CE, 1998). La contribution nulle de ce composé aromatique permet donc d'associer le facteur F1-H uniquement aux sources liées au trafic automobile.

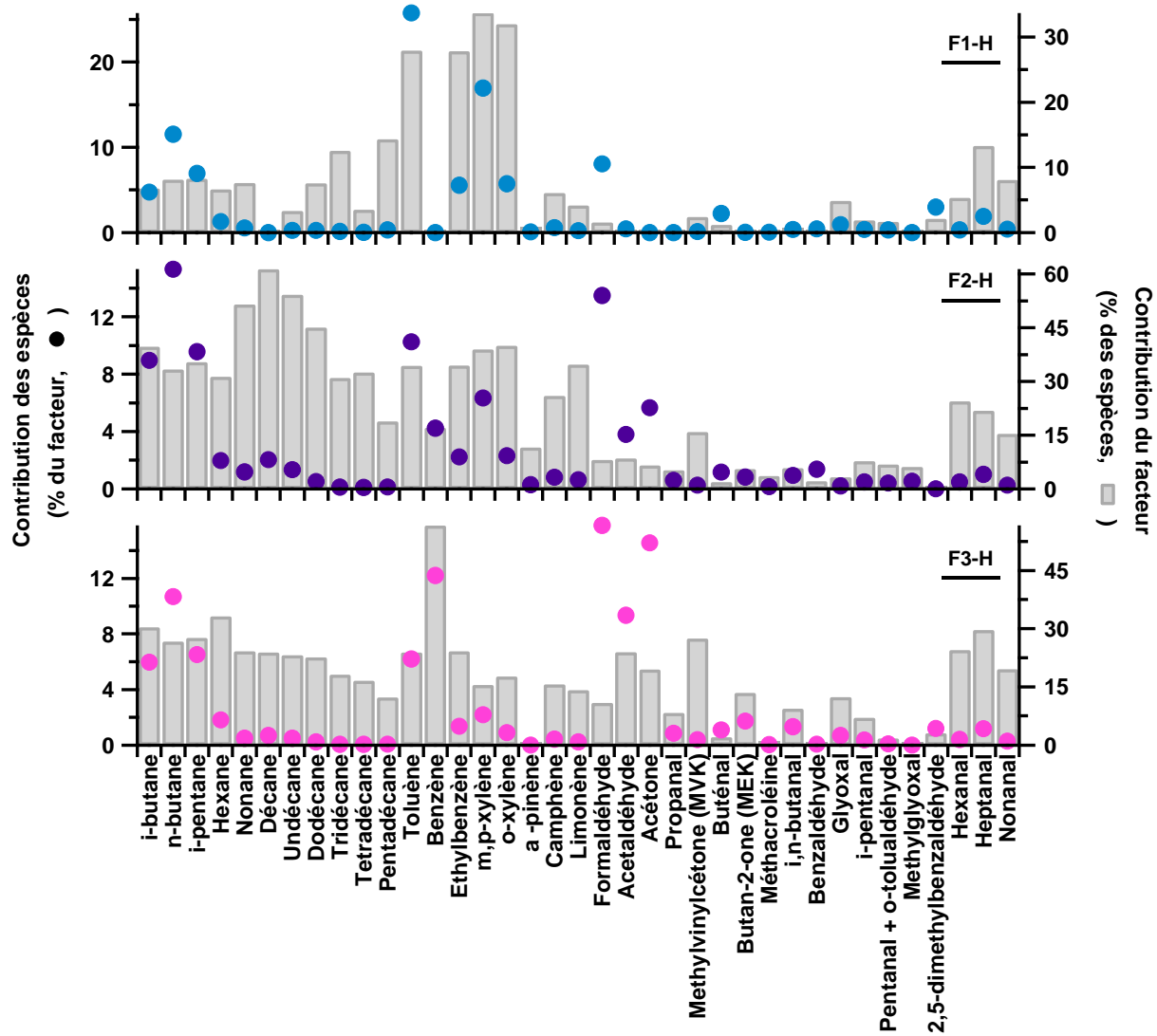


Figure 49 : Profils de source des facteurs F1-H, F2-H et F3-H de la solution PMF hiver

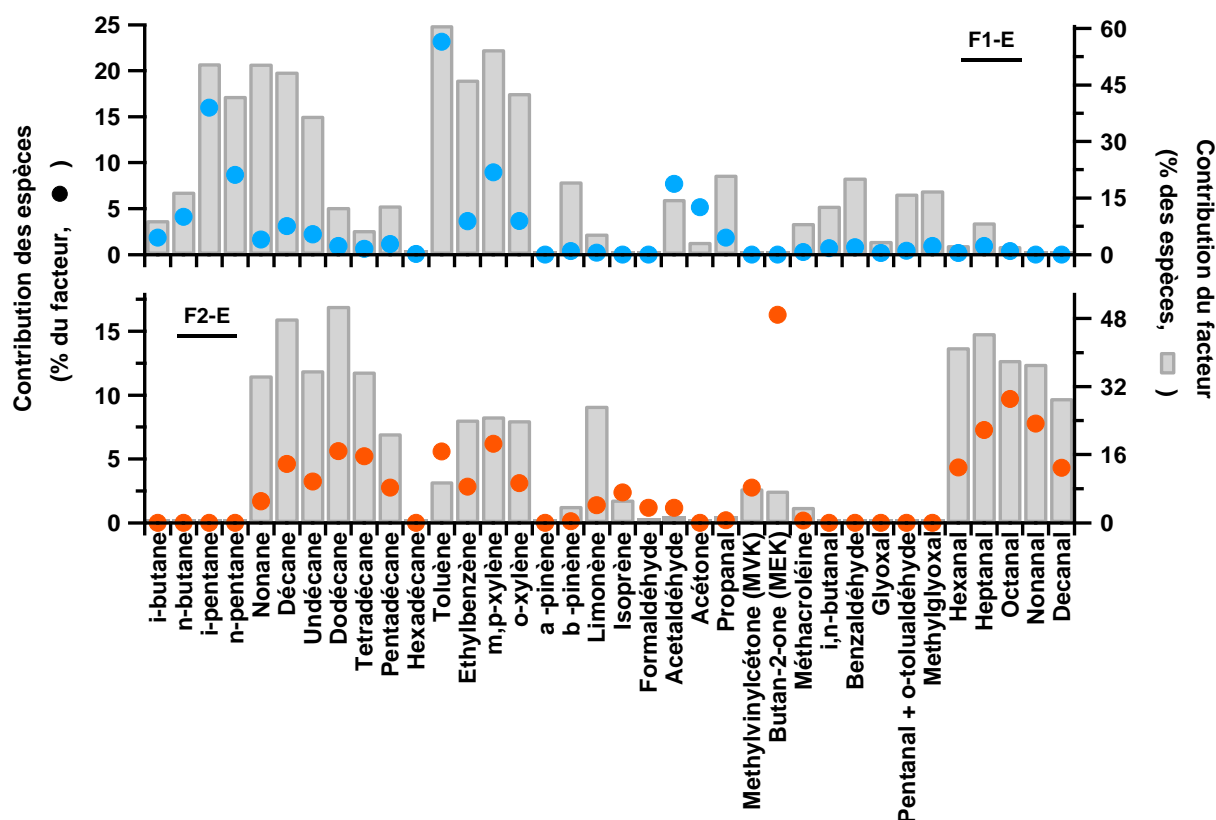


Figure 50 : Profils de source des facteurs F1-E et F2-E de la solution PMF été

Le benzène contribue de façon significative au facteur F2-H (figure 49), indiquant alors que le facteur F2-H est associé à des sources de chauffage domestique. En revanche, sa contribution n'est pas prépondérante. Les alcanes volatils C4-C5, le toluène mais aussi le formaldéhyde présentent les contributions les plus importantes. Néanmoins, le formaldéhyde est peu expliqué par F2-H, 8% seulement de ses concentrations sont associées à ce facteur. Plus de 30% des concentrations des alcanes et des concentrations des composés aromatiques, à l'exception du pentadécane et du benzène, sont expliqués par F2-H. Le facteur F2-H est bien associé à des sources anthropiques, certaines liées au trafic automobile et d'autres au chauffage domestique.

Le facteur F3-H de la solution PMF hiver présente un profil de source caractérisé par une contribution importante du benzène et des alcanes légers C₄-C₅ (figure 49). 11% de la composition du facteur sont associés n-butane et 12% au benzène. La contribution de ce composé aromatique est d'ailleurs deux fois plus importante que celle du toluène (6%), qui jusqu'alors était l'espèce aromatique contribuant le plus aux facteurs anthropiques. Un tel rapport entre ces deux espèces est associé aux processus de

combustion de biomasse (McDonald et al., 2000; Monod et al., 2001; Schauer et al., 2001). Cela implique donc que F3-H peut être représentatif des émissions engendrées par le chauffage de biomasse, et plus largement au chauffage domestique. Quelques espèces oxygénées très volatiles, à savoir le formaldéhyde, l'acétone et l'acétaldéhyde présentent également des contributions relatives à F3-H élevées (respectivement 16%, 15% et 9% de la concentration massique totale de ce facteur). Ces espèces peuvent également être émises par la source chauffage domestique lors de la combustion de bois (Warneke et al., 2011) ou de gaz (Passant, 2002) Le facteur F3-H est donc bien représentatif de la source "chauffage domestique".

Le profil de source du facteur F1-E présente des contributions élevées en pentanes et en toluène (figure 3) ; ces espèces constituent 48% du facteur F1-E. Le facteur F1-E est donc associé aux sources de combustion et aux sources d'évaporation de carburant, dont les COG sont traceurs. Cependant, le benzène n'ayant pas été mesuré lors de la campagne MEGAPOLI été, l'étude du profil de source ne nous permet pas de caractériser plus précisément le type de source dont F1-E est représentatif.

Des cinq facteurs associés aux sources anthropiques, F2-E est véritablement celui qui présente l'association d'espèces les plus diverses (figure 50). Comme les autres facteurs, la contribution des espèces anthropiques primaires est importante ; 41% de la contribution totale de F2-E est expliquée par ces espèces. Cependant, au contraire des autres facteurs, ce ne sont plus les butanes et les pentanes qui présentent les contributions les plus importantes parmi les différents alcanes, mais les n-alcanes C₉-C₁₆. La contribution de ces sept espèces représente alors 23% de la contribution totale de F2-E. Ce facteur est également caractérisé par des contributions importantes des espèces aromatiques, s'élevant à 18% du facteur. Cette contribution moindre des composés aromatiques par rapport à celle des alcanes à la volatilité intermédiaire rappelle le profil de source des émissions liées à la combustion de diesel par les voitures (chapitre I, paragraphe 2.3.1.), dont les alcanes C₉-C₁₁ sont les traceurs (Xie and Berkowitz, 2007; Choi et al., 2011; Yurdakul et al., 2012). Cependant, des COVO contribuent fortement au facteur F2-E, comme la MEK, par exemple, 16% de la composition du facteur étant associés à ce COVO. De plus, avec des contributions variant entre 4% et 10%, l'ensemble des n-aldéhydes C₆-C₁₀ expliquent 33% de F2-E. Finalement, F2-E est expliqué de façon équivalente par des hydrocarbures aux volatilités variées et par des espèces oxygénées. Donc, si F2-E est ici associé à une(des) source(s) anthropique(s) primaire(s), une contribution éventuelle de sources secondaires ne peut pour l'instant pas être écartée.

2.1.2. Analyse des contributions

La diversité des facteurs F1-E, F2-E, F1-H, F2-H et F3-H se retrouve également au travers de leurs profils journaliers, qui sont illustrés à la figure 51. Les boîtes à moustache utilisées pour la réalisation des profils journaliers sont décrites à l'annexe 9. Les profils journaliers des facteurs de la solution PMF été, F1-E et F2-E, présentent des variations identiques. Les deux profils journaliers sont caractérisés par une diminution des contributions amorcée entre 3h et 6h, et aboutissant alors à des contributions minimales en milieu de journée. De telles variations peuvent être le résultat des effets combinés de l'intensité de la photochimie et de la hauteur de la CLA qui sont maximales en milieu de journée (Boudries et al., 1994; Cheng et al., 1997; Na and Kim, 2001; Swanson et al., 2003; Yang et al., 2005; Shirai et al., 2007). Cependant, le profil journalier de F2-E diffère de celui de F1-E par une augmentation nette des contributions entre 15h et 18h, qui sont alors stables jusqu'à la fin de la journée. F1-E lui présente une augmentation progressive des contributions jusqu'à ce qu'elles soient maximales la nuit. Marquant donc plus nettement les heures de pointe du trafic automobile, F2-E pourrait être représentatif de sources plus locales que celles associées à F1-E.

Le facteur F1-H présente un profil journalier bien plus typique de la source trafic automobile. Le profil est effectivement caractérisé par une augmentation nette de ses contributions aux heures de pointe, de façon progressive entre 6h et 12h et entre 15h et 21h. La contribution horaire moyenne du facteur peut alors atteindre $1,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, soit 4 fois plus que la contribution horaire moyenne minimale ($0,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Au contraire des espèces associées aux facteurs F1-E et F2-E, celles regroupées sous le facteur F1-H subissent les effets d'une photochimie et d'une dilution moins intenses.

Le profil journalier de F2-H est atypique. En effet, il présente une augmentation continue des contributions dès 6h, jusqu'à ce qu'elles atteignent un maximum en milieu de journée. La contribution moyenne est alors 2 fois plus importante que la contribution moyenne minimale observée entre 6h et 9h. De là elles diminuent de façon progressive jusqu'à la fin de la journée. Ce profil journalier se rapproche fortement de celui du chauffage domestique, ses émissions étant élevées entre 7h et 22h (chapitre I, paragraphe 2.3.2.). Toutefois, en milieu de journée, le profil de F2-H est caractérisé par une augmentation continue des contributions tandis que le profil type de la source chauffage domestique présente une légère diminution des quantités de COG émis. Le trafic automobile comme source complémentaire au chauffage domestique pourrait expliquer de telles variations. Finalement, le profil journalier de F2-H ne fait que confirmer l'ambiguïté de ce facteur déjà observée au travers son profil de source (figure 49).

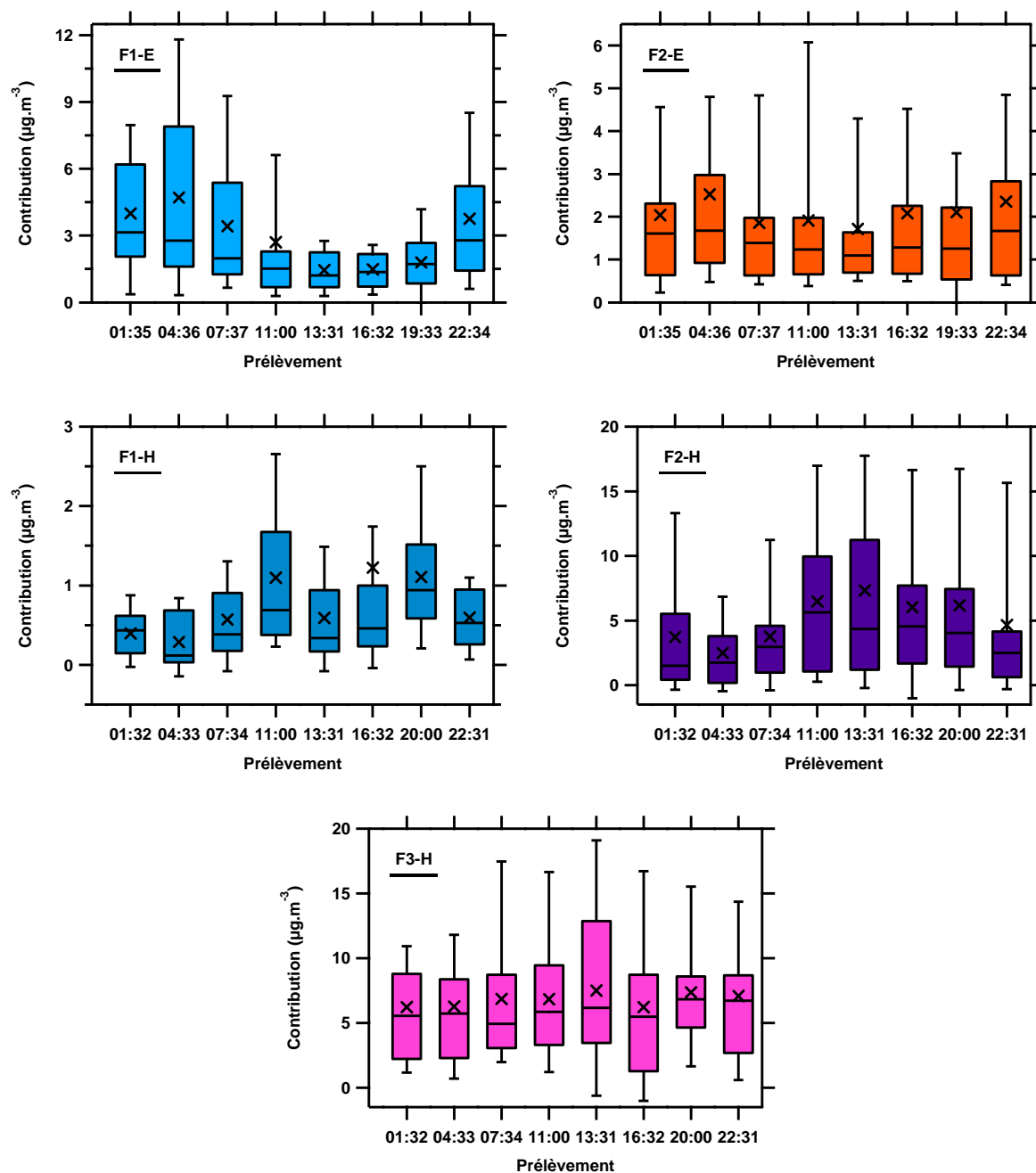


Figure 51 : Profils journaliers des facteurs F1-E et F2-E de la solution PMF été et des facteurs F1-H, F2-H et F3-H de la solution PMF hiver

Alors que l'étude de son profil de source a permis de l'associer aux sources liées au chauffage domestique, le facteur F3-H est caractérisé par de faibles variations journalières. Si ses contributions augmentent très légèrement entre 12h et 15h, elles restent dans l'ensemble très stables tout le long de la journée, les moyennes horaires des contributions oscillant entre $6,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Alors que les émissions liées au chauffage domestique connaissent une variabilité selon l'heure de la journée (chapitre I, paragraphe 2.3.2.), le peu de variabilité affiché par le profil journalier de F3-H indique que

les émissions de COG qui lui sont associées sont fortement impactées par le transport, l'autre déterminant des composés organiques l'hiver. L'influence du transport doit alors être étudiée. Pour cela, les séries temporelles des facteurs F1-H, F2-H et F3-H sont représentées à la figure 52. Les séries temporelles de traceurs de source sont également reportées sur cette figure, et les différents types de masses d'air influençant le site du SIRTA sont toujours identifiés par des bandes colorées. Quel que soit le facteur, les contributions sont les plus faibles lorsque le SIRTA reçoit des masses d'air de type "océanique propre". Toutefois, les facteurs hivernaux présentent des dépendances contrastées aux masses d'air "océaniques polluées" et "continentales". En effet, F1-H et F2-H affichent des contributions équivalentes pour ces deux types de masses d'air au contraire de F3-H qui semble être davantage influencé par les masses d'air "continentales". La variabilité des dépendances peut aussi être observée à partir des roses de pollution de ces facteurs. Illustrées à la figure 53, les roses de pollution de F1-H, F2-H et F3-H ont été représentées en fonction de la température mesurée au SIRTA, celle-ci diminuant fortement avec l'arrivée de masses d'air "continentales". Ainsi, la rose de pollution du facteur F1-H n'indique pas de secteur privilégié : des contributions importantes sont observées pour des vents de sud-est, sud-ouest ou même nord-ouest et ce de façon ponctuelle. Le facteur F2-H présente une rose de pollution caractérisée par une prédominance des vents d'est (0° - 135°). La répartition des données sur la rose permet d'identifier les contributions du facteur F2-H associées aux masses d'air "continentales". Celles-ci, remarquables par les basses températures qu'elles affichent, constituent la partie supérieure du nuage. Mais dans l'ensemble, le secteur (0° - 135°) présente une distribution homogène des contributions. Une influence égale sur F2-H des masses d'air "océaniques polluées" et de celles "continentales" est alors confirmée. La rose de pollution du facteur F3-H "chauffage domestique" confirme également l'influence forte des masses d'air "continentales", le secteur nord-ouest (0° - 60°) étant associé aux contributions les plus élevées et aux températures les plus faibles.

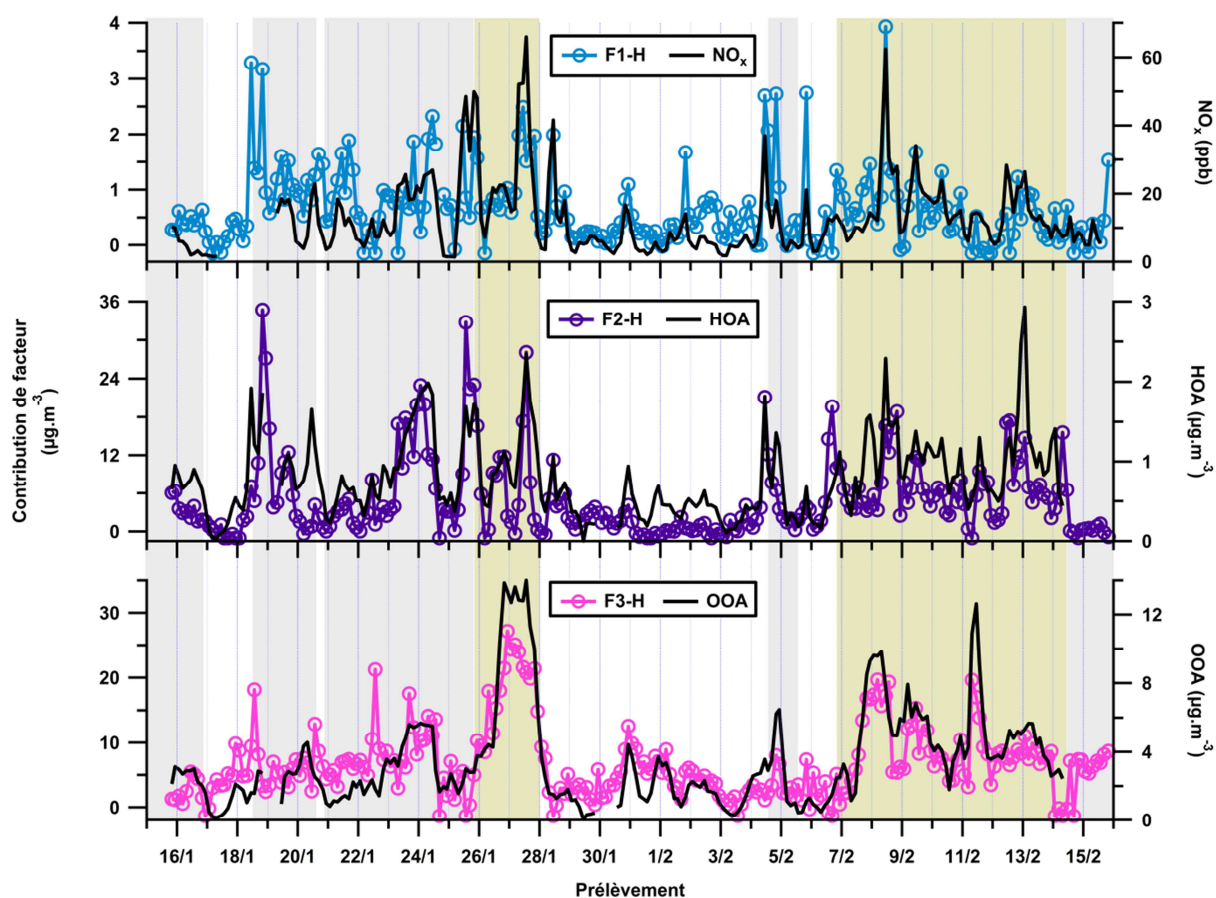


Figure 52 : Séries temporelles des facteurs F1-H, F2-H et F2-H du PMF hiver, des NO_x (haut) et des facteurs PMF-AMS HOA et OOA. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d'air "continentales" par un fond jaune.

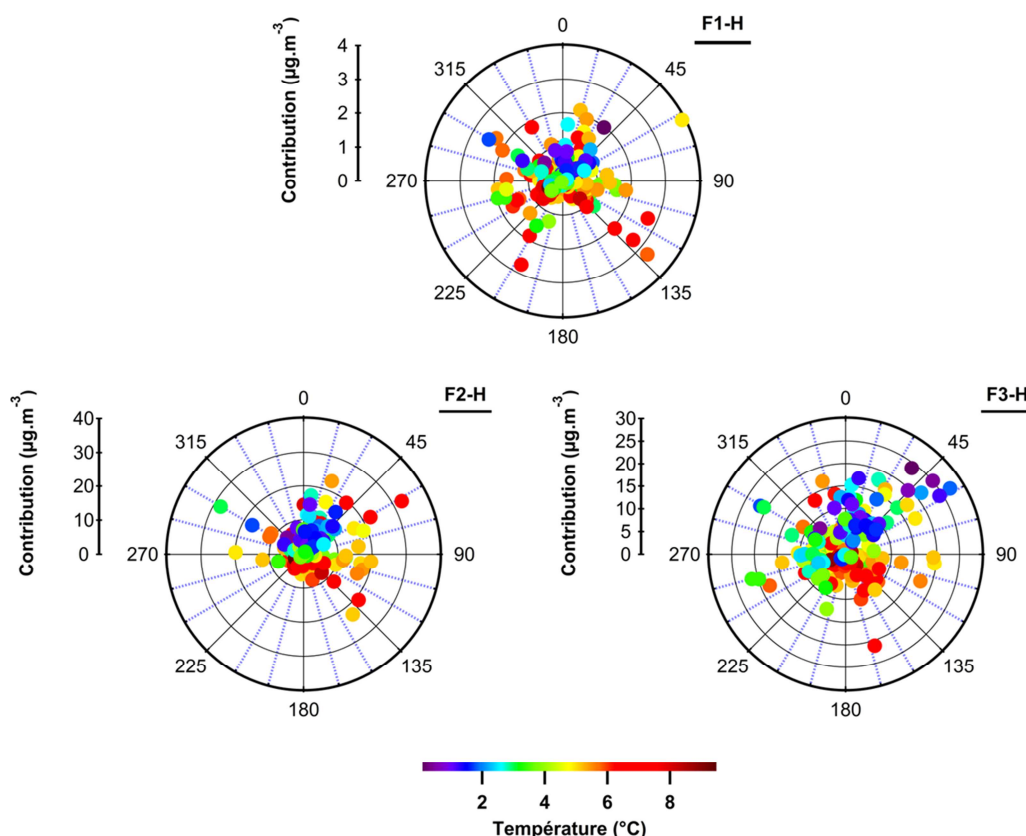


Figure 53 : Roses de pollution des facteurs F1-H, F2-H et F3-H de la solution PMF hiver représentées en fonction de la température.

Finalement, seul F3-H présente un secteur de vent et une typologie de masse d'air privilégiés. F3-H se distingue davantage des autres facteurs par sa co-variation avec OOA. En effet, alors que les facteurs F1-E, F1-H et F2-H co-varient respectivement avec le CO, les NO_x et HOA, confirmant bien leur caractère anthropique primaire (figures 56 et 52), c'est avec le facteur PMF-AMS OOA que la série temporelle du facteur "chauffage domestique" F3-H présente la meilleure cohérence. OOA est pourtant utilisé comme traceur de la fraction secondaire de l'aérosol organique. Mais d'après Crippa et al. (2013), la fraction oxygénée de l'aérosol organique hivernal est fortement liée à la source "wood burning", c'est-à-dire "chauffage au bois". Le facteur OOA identifierait l'aérosol oxygéné et vieilli depuis son émission par la source "chauffage au bois", au contraire du facteur BBOA qui correspond à l'aérosol primaire non vieilli. La comparaison du facteur F3-H avec les différents facteurs PMF-AMS (BBOA, COA, HOA et OOA, figure 54) montre que OOA est le composant de l'aérosol organique avec lequel la corrélation est la plus élevée. Elle est la plus faible avec le facteur BBOA "chauffage au bois". De ce fait, la source de COG représentée par le facteur F3-H associé au chauffage domestique associerait les émissions locales et surtout lointaines. Celle(s) lointaine(s), associée(s) au chauffage

au bois, domineraient lorsque le SIRTA est sous influence continentale. Ce transport de polluant est donc la raison pour laquelle le profil journalier du facteur F3-H est peu variable (figure 51).

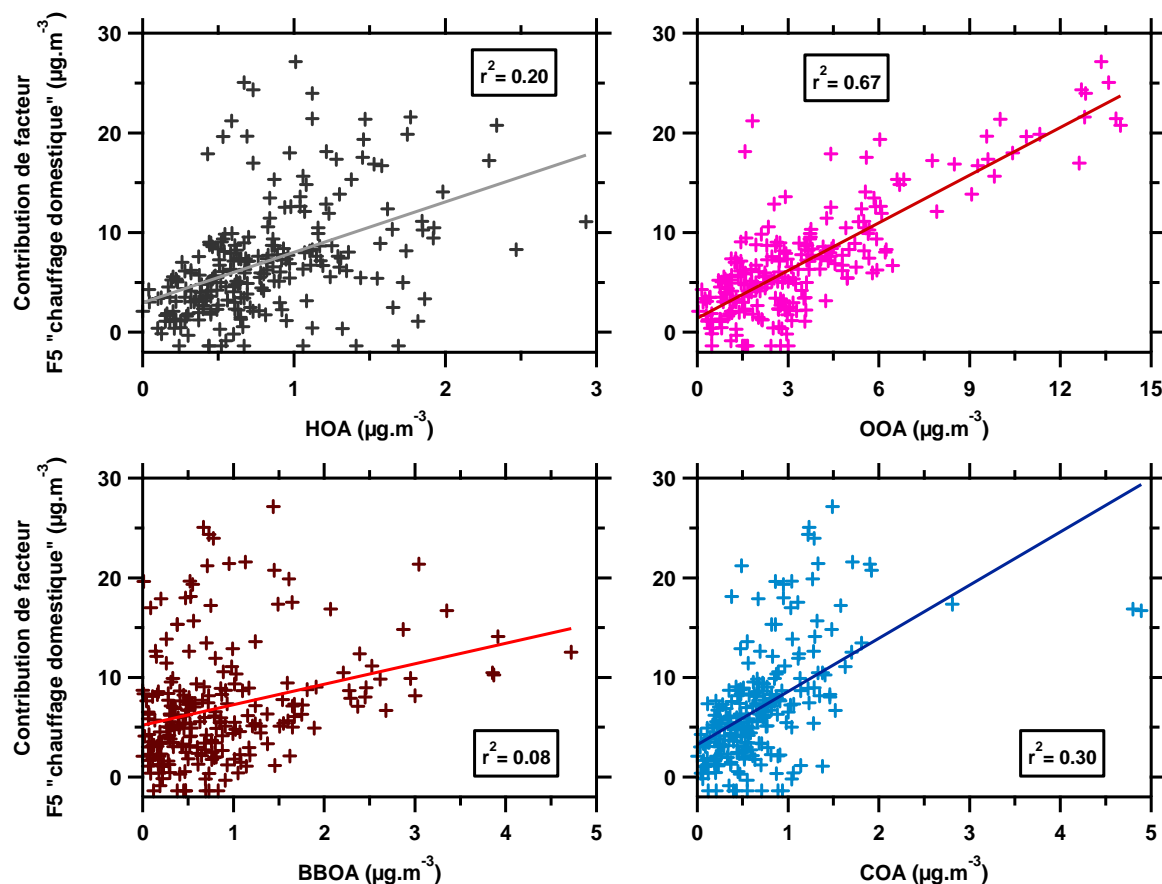


Figure 54 : Corrélations entre le facteur PMF hiver F3-H "chauffage domestique" et les facteurs PMF-AMS HOA (en haut à gauche), OOA (en haut à droite), BBOA (en bas à gauche) et COA (en bas à droite)

En ce qui concerne les facteurs de la solution PMF été, leurs roses de pollution sont illustrées en fonction de la vitesse du vent à la figure 55. La rose du facteur F1-E n'identifie aucun secteur de vent privilégié. En effet, alors que les contributions inférieures à $5\mu\text{g.m}^{-3}$ sont nombreuses, celles supérieures à cette valeur se répartissent de façon homogène sur la quasi-totalité de la rose, entre les directions 90° et 315° . En revanche, une légère corrélation entre les contributions et la vitesse du vent peut être observée, les contributions étant plus importantes pour les masses d'air les plus lentes. La rose de pollution du facteur F2-E, quant à elle, identifie bien deux secteurs de vents privilégiés, à savoir le secteur sud (165° - 195°) et le secteur ouest (255° - 285°). Comme pour le facteur F1-E, de nombreuses contributions sont inférieures à $5\mu\text{g.m}^{-3}$. En revanche, elles peuvent atteindre $20\mu\text{g.m}^{-3}$ pour ces deux secteurs de vent bien distincts. Ces données sont toutefois peu nombreuses, l'augmentation des contributions apparaît alors ponctuelle. Elle est également indépendante des

variations de la vitesse du vent, et donc à l'arrivée des différents types de masses d'air. Illustrée à la figure 56, la série temporelle de F2-E permet de lui confirmer ces deux caractères. Les augmentations des contributions sont observées entre le 26 et le 29 juillet. Il s'agit d'un épisode tout à fait particulier au cours duquel les concentrations augmentent progressivement de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à $19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En comparaison, la série temporelle du CO et celle du facteur F1-E, également reportées sur la figure 56, ne présentent pas d'augmentation aussi importante de leurs concentrations au cours de cet épisode. Le CO est pourtant caractérisé par plusieurs augmentations de ses concentrations au cours de la campagne en fonction de la typologie des masses d'air. F2-E apparaît bien indépendant des changements de masse d'air. L'épisode apparaît être le résultat d'une influence locale. Dans l'ensemble, peu de cohérence est observée entre la série temporelle de F2-E, associé à des espèces anthropiques primaires, et celle du CO, traceur de sources anthropiques primaires. Cela signifie alors que si elles contribuent aux émissions des COG associés au facteur F2-E, les sources de combustion ne sont pas les sources principales. En revanche, la série temporelle du facteur F1-E co-varie presque parfaitement avec le CO, confirmant l'importance des sources de combustion et des sources liées au trafic.

Finalement, sur les deux facteurs anthropiques de la solution PMF été, F1-E est le facteur dont l'étude a permis d'identifier une signature de source, à savoir la combustion liée au trafic automobile. De son côté, le facteur F2-E apparaît être un facteur représentatif de sources locales avec une influence importante sur le SIRTA lors d'un unique épisode. Le facteur F2-E est représentatif de sources anthropiques. Mais compte tenu du profil de source du facteur (figure 50), F2-E peut également être représentatif des réactions photochimiques. Par la suite, F2-E est identifié comme étant le facteur "épisodique".

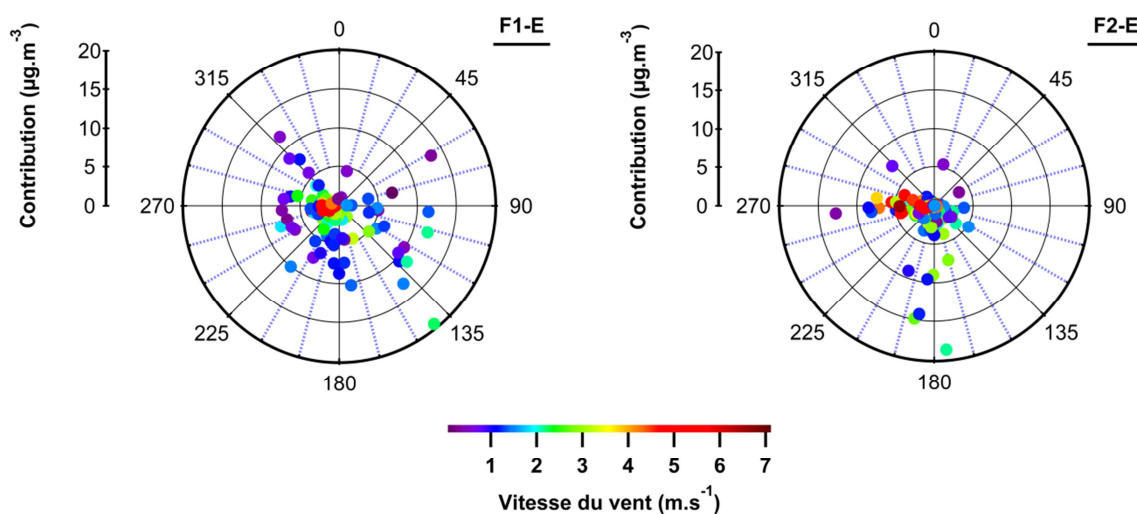


Figure 55 : Rose de pollution du facteur F1-E de la solution PMF été représentée en fonction de la vitesse du vent

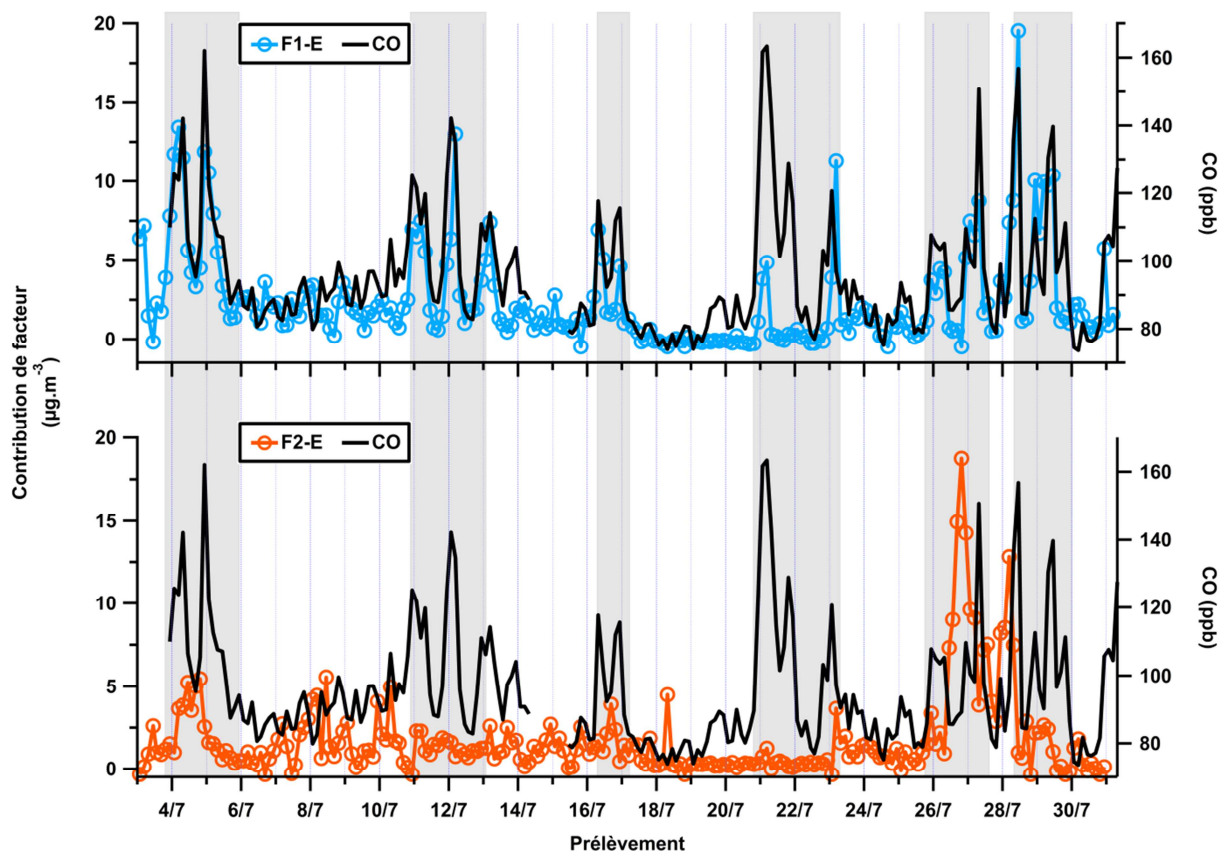


Figure 56 : Séries temporelles des facteurs F1-E et F2-E du PMF été et série temporelle du CO mesuré pendant la campagne MEGAPOLI été. Les masses d'air de type "océanique polluée" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc

2.2. Les facteurs des espèces terpéniques

2.2.1. Les profils de source

Les profils de sources des trois facteurs, F3-E, F4-H et F5-H, sont présentés aux figures 57 et 58. Tous trois sont caractérisés par la prédominance d'espèces terpéniques et de composés oxygénés. L' α -pinène, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone constituent ainsi 55% (en masse) de la contribution totale du facteur F3-E. La combinaison des mêmes espèces oxygénées avec le camphène permet d'expliquer 45% (en masse) du facteur F5-H. Enfin, pour ce qui est du facteur F4-H, la contribution totale de l' α -pinène, du formaldéhyde et du limonène à ce facteur s'élève à 50%. Avec les espèces terpéniques et les COVO, quelques composés anthropiques présentent également des contributions élevées. C'est le cas du benzène dont les contributions aux facteurs F4-H et F5-H, respectivement 5% et 6%, sont aussi élevées que celle du limonène à F4-H (7%) ou que celle du

camphène à F5-H (6%). Le toluène et l'hexadécane présentent quant à eux des contributions au facteur F3-E deux fois plus élevées que celles du limonène ou du β -pinène. Si l'hexadécane peut être émis par des sources biogéniques (Simoneit et al., 1988; Cincinelli et al., 2007), l'importante contribution du toluène identifie l'influence possible d'une source anthropique de composés terpéniques.

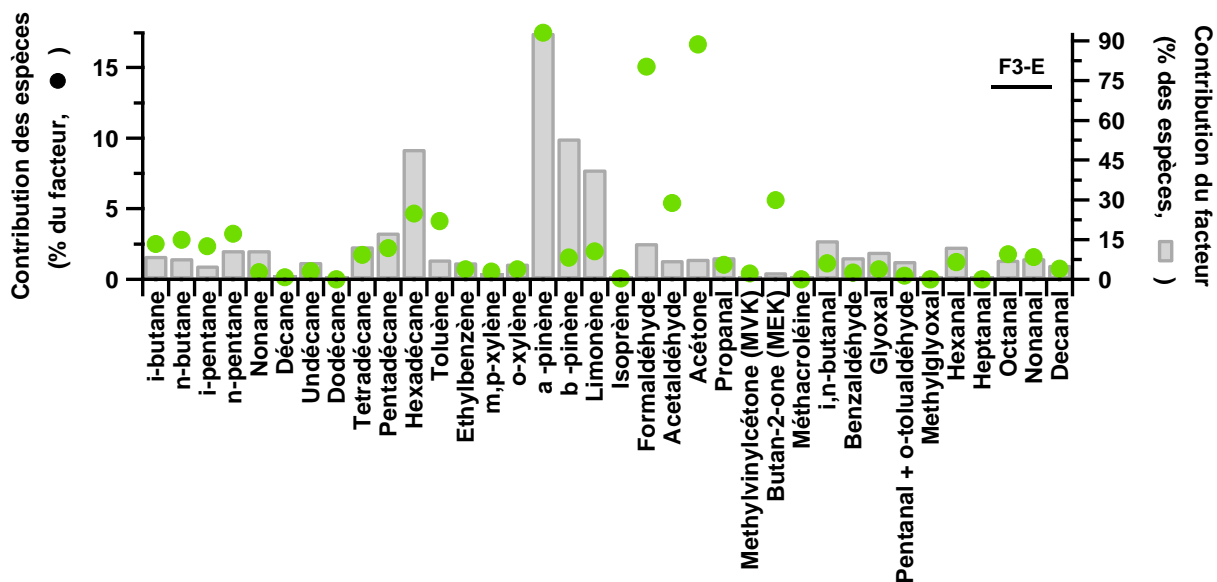


Figure 57 : Profil de source du facteur F3-E de la solution PMF été

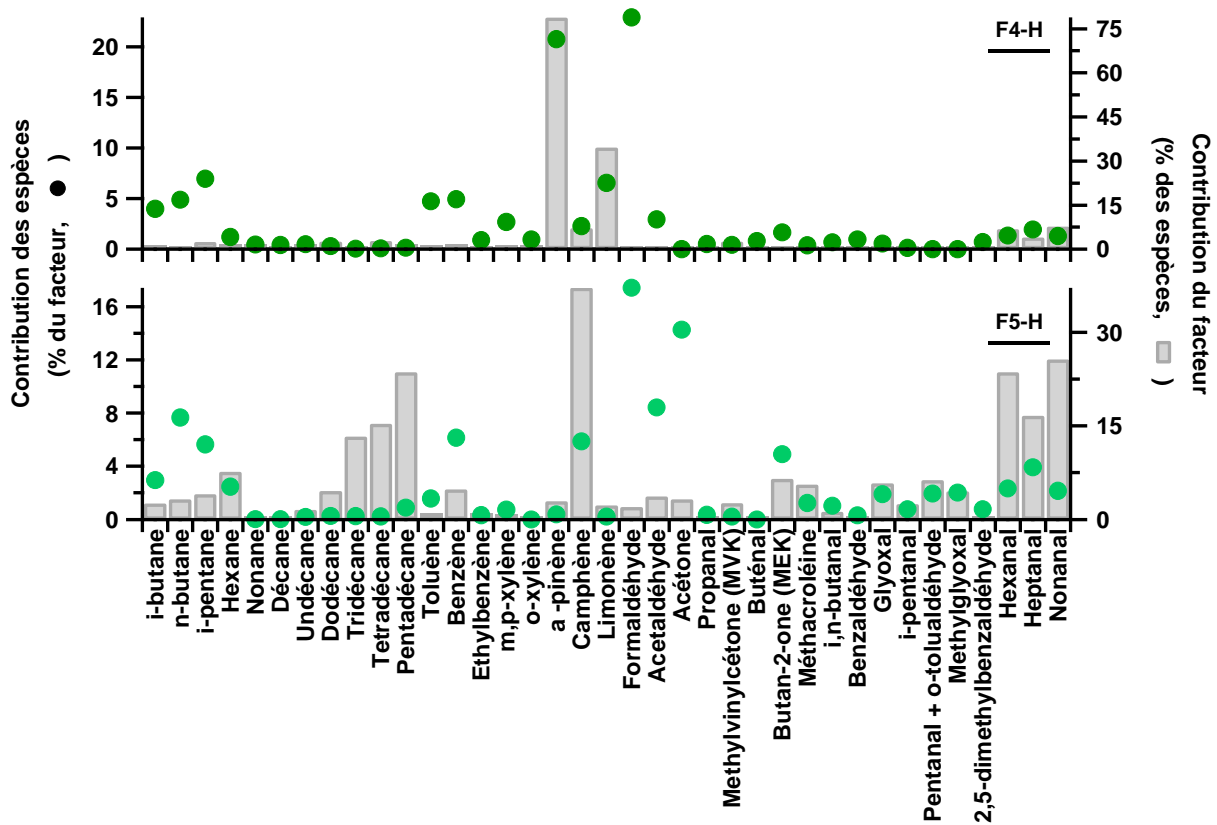


Figure 58 : Profils de source des facteurs F4-H et F5-H de la solution PMF hiver

Les composés terpéniques se distinguent également des autres COG par la contribution des facteurs à leurs concentrations. En effet, ce sont 93% et 73% des concentrations totales estivale et hivernale de l' α -pinène qui sont expliqués respectivement par F3-E et F4-H. Avec 37% de ses concentrations totales expliquées, le camphène est l'espèce pour laquelle la contribution du facteur F5-H est la plus importante. La prépondérance des terpènes est telle que les trois facteurs sont ici associés aux sources d'émission de ces espèces, qui peuvent être biogéniques ou anthropiques.

2.2.2. Analyse des contributions

Les profils journaliers des trois facteurs associés aux terpènes sont représentés à la figure 59. Il peut être noté que l'ensemble des facteurs est caractérisé par de faibles contributions aux COG totaux. Les concentrations horaires moyennes sont en effet comprises $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $2,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, tous facteurs confondus, faisant ainsi échos aux faibles concentrations des composés terpéniques (tableau 15, chapitre III).

Le profil journalier du facteur F3-E est caractérisé par une diminution des contributions dès 06h-09h. Elles sont alors minimales en milieu de journée (10h-12h), avant d'augmenter lentement l'après-midi. Les effets conjugués de l'augmentation de la hauteur de la couche limite atmosphérique et de la réactivité atmosphérique, les terpènes étant très réactifs (Atkinson and Arey, 2003), peuvent expliquer de telles variations. Le profil journalier de F3-E apparaît semblable à celui de l' α -pinène qui a été mesuré en juillet 2011 en un site urbain de fond de la ville d'Helsinki (Finlande) par Hellén et al (2012). Ces derniers ont également considéré les modifications de la couche limite et l'importance de la chimie comme étant les responsables de la diminution des concentrations en milieu de journée. Par ailleurs, par application du modèle UNMIX, Hellén et al. (2012) ont attribué 45% des émissions des monoterpènes aux sources biogéniques, faisant de celles-ci la source de terpènes la plus importante au mois de juillet. Ainsi, compte tenu de la similitude entre les profils journaliers du facteur F3-E et du profil journalier des concentrations d' α -pinène biogénique mesuré en juillet par Hellén et al. (2012), il peut être considéré que F3-E est relatif aux sources biogéniques de terpènes.

Les profils journaliers des deux facteurs hivernaux, F4-H et F5-H (figure 59), présentent tous deux des variations différentes de celui de F3-E. Tout d'abord, celui du facteur F4-H est caractérisé par une distribution particulière, avec des données extrêmes qui apparaissent ponctuellement. L'étude des contributions horaires moyennes de F4-H permet cependant d'observer un profil aux contributions plus élevées en matinée (3h-12h). Les contributions semblent par ailleurs augmenter de façon importante et homogène entre 10h et 12h, les données extrêmes étant moins élevées que celles des prélèvements 3h-6h et 6h-9h. Une diminution des contributions est ensuite observée pour les

prélèvements de l'après-midi. En ce qui concerne le profil journalier du facteur F5-H, alors qu'il ne présente pas de données aussi extrêmes que le facteur F4-H, il est caractérisé par des contributions plus importantes entre 10h et 12h, qui diminuent ensuite dans l'après-midi avant d'augmenter à nouveau à partir du prélèvement 18h-21h. Le facteur F5-H et, dans une moindre mesure, le facteur F4-H apparaissent alors sensibles aux heures de pointe du trafic automobile. Le profil journalier du facteur F5-H est semblable à celui du facteur F1-H de la solution PMF hiver qui a été associé au trafic automobile (figure 51). Hellén et al. (2012) ont également observé un profil journalier de l' α -pinène influencé par les heures de pointe du trafic automobile, lorsque celui-ci a été mesuré en janvier 2011. L'étude des sources d'émission des composés terpéniques par le modèle UNMIX leur a par ailleurs permis d'identifier les sources trafic automobile mais aussi combustion de bois, utilisée pour le chauffage domestique, comme étant les sources d'émission dominantes de ces espèces. Dès lors, au regard des profils journaliers, les deux facteurs F4-H et F5-H de la solution PMF du jeu de données MEGAPOLI hiver peuvent être associés aux sources d'émission anthropiques primaires des composés terpéniques. Le trafic automobile et la combustion de bois font partie des sources potentielles d'émission.

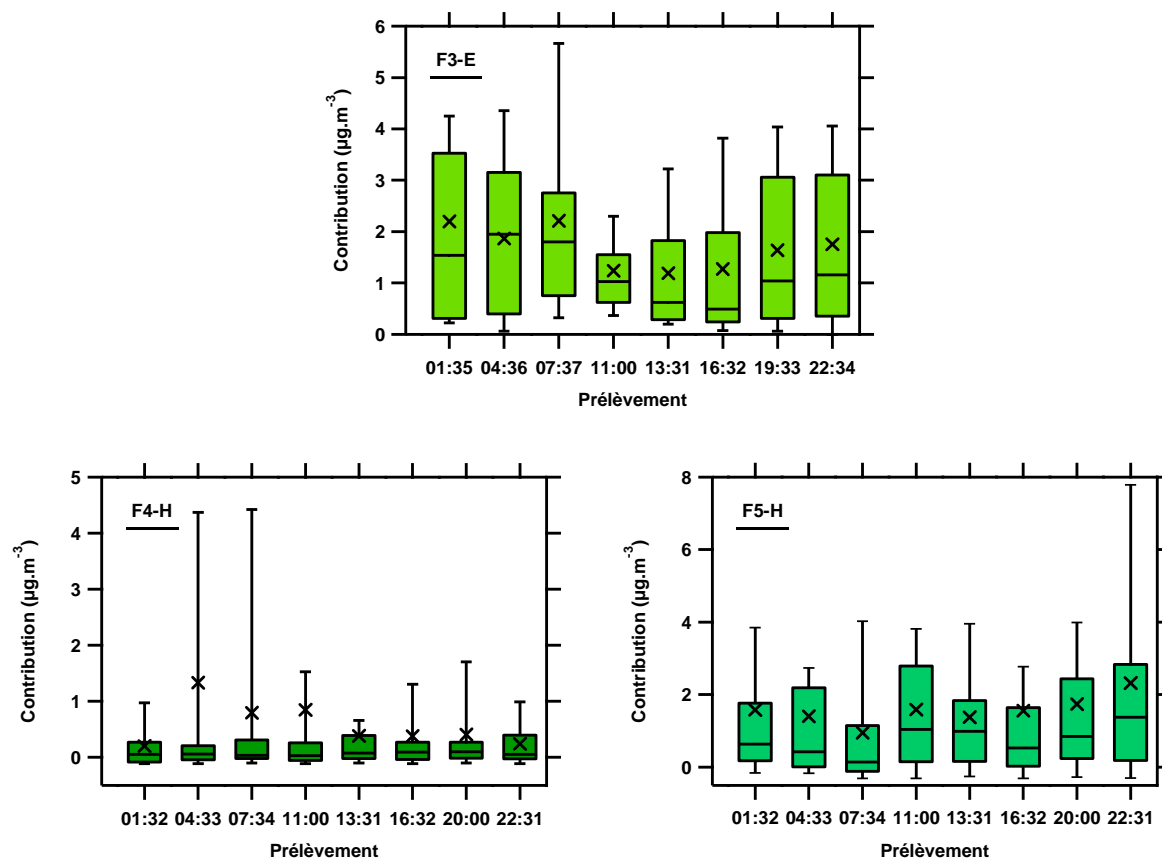


Figure 59 : Profils journaliers du facteur F3-E de la solution PMF été (en haut), du facteur F4-H de la solution PMF hiver (en bas à gauche) et du facteur F5-H de la solution PMF hiver (en bas à droite)

Les séries temporelles des facteurs "terpènes" F3-E, F4-H et F5-H sont reportées aux figures 60 et 61. Avec la série temporelle du facteur F3-E, celle de l'OOA est également reportée (figure 60), tandis que celles des NO_x et du facteur HOA apparaissent sur la figure 61 avec respectivement la série temporelle de F4-H et celle de F5-H.

L'étude de la figure 60 permet dans un premier temps d'observer des variations identiques entre le facteur F3-E et le facteur OOA de l'aérosol organique secondaire. Alors que leurs séries temporelles co-varient, leurs variations semblent fonction de la typologie des masses d'air. En effet, les contributions de ces facteurs augmentent de manière générale avec l'arrivée de masses d'air de type "océanique pollué". Cette co-variation entre un produit secondaire d'oxydation et *a priori* son précurseur témoigne une fois de plus de l'importance de la typologie des masses d'air. Ce sont elles qui gouvernent les variations d'OOA et du facteur estival qualifié "terpènes d'origine biogénique".

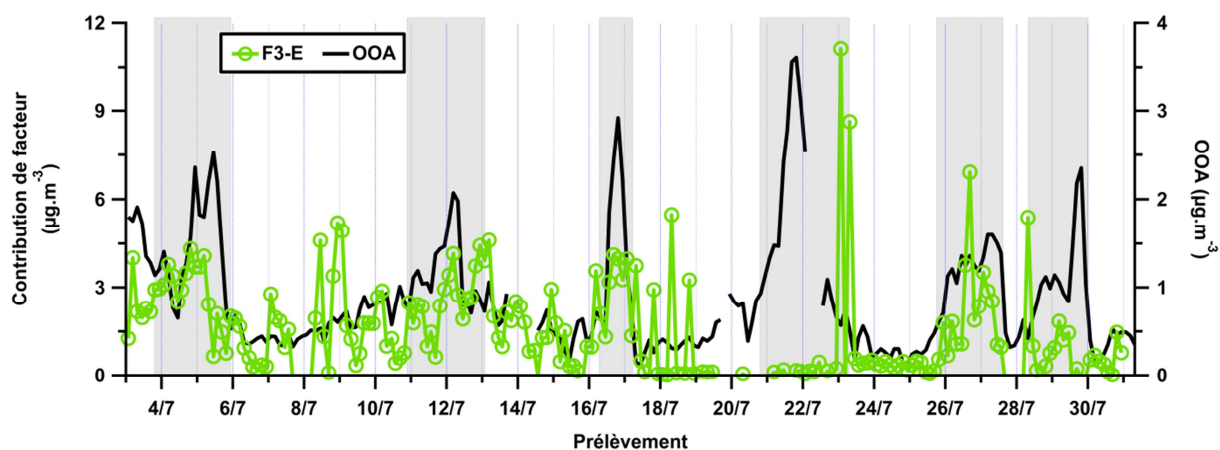


Figure 60 : Séries temporelles du facteur F3-E du PMF été et du facteur PMF-AMS OOA. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc.

De son côté, la série temporelle du facteur hivernal F4-H "terpènes anthropiques" ne présente aucune dépendance aux types de masses d'air arrivant au SIRTA (figure 61). En revanche, elle est caractérisée par quelques co-variations avec la série temporelle des NO_x. D'ailleurs, c'est lorsqu'il co-varie avec ce traceur de sources anthropiques primaires que le facteur F4-H présente les contributions les plus élevées. Ces observations confirment bien le caractère anthropique primaire du facteur "terpènes" F4-H. En ce qui concerne le facteur F5-H, aucune cohérence évidente n'est observée entre sa série temporelle et celle de HOA (figure 61), ou de tout autre traceur de sources anthropiques, ce qui ne remet pas en cause son caractère anthropique compte tenu de son profil journalier caractéristique de

sources anthropiques primaires. La mauvaise cohérence des séries temporelles de F5-H et de HOA s'explique notamment en raison des contributions importantes de F5-H en début de campagne. Les 16 et 17 janvier 2010, les contributions du facteur F5-H présentent une variabilité et des concentrations importantes, celles-ci pouvant augmenter de $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en une demi-journée (16 janvier 2010). En comparaison, le reste de la campagne présente alors une variabilité faible. Par ailleurs, le facteur F5-H ne présente pas de dépendance à la typologie de masse d'air. Dès lors, F5-H semble être relatif à une ou plusieurs sources locales de terpènes dont l'intensité des émissions est exacerbée lors d'un épisode de deux jours en début de campagne.

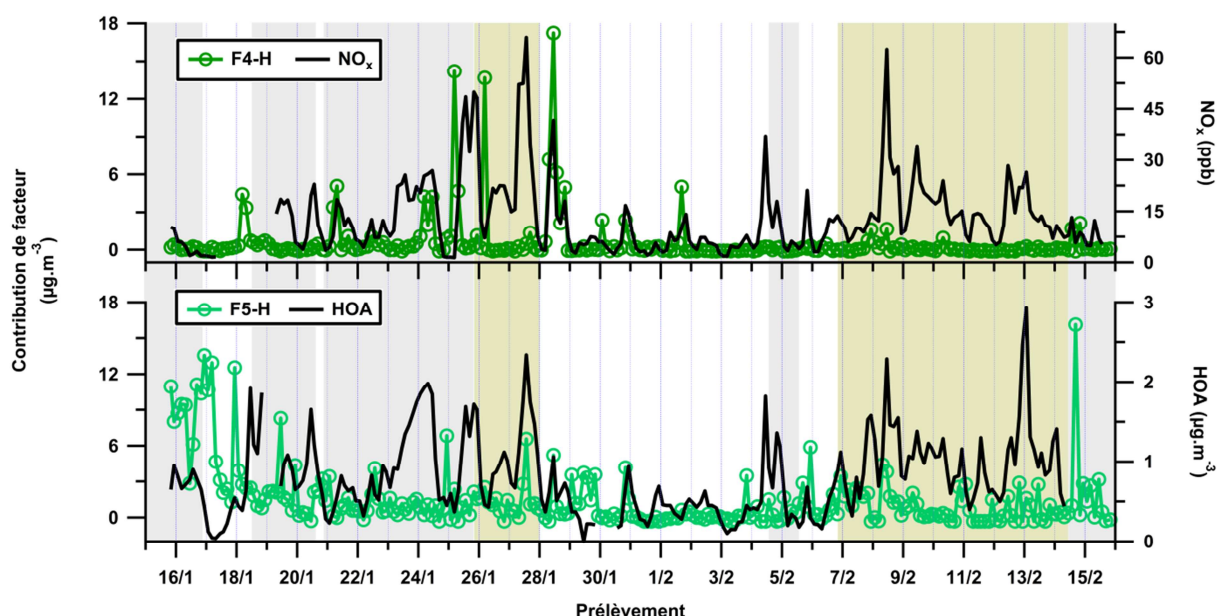


Figure 61 : Séries temporelles des facteurs F4-H et F5-H du PMF hiver, des NO_x et du facteur PMF-AMS HOA. Les masses d'air de type "océanique polluée" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d'air "continentales" par un fond jaune.

La rose de pollution du facteur F3-E "terpènes biogéniques" été (figure 62) indique des contributions légèrement plus importantes pour des vents provenant du sud-est (135° - 180°) et de l'ouest (225° - 315°). L'ouest est d'ailleurs également associé au facteur hivernal F4-H, puisque c'est entre 270° et 315° que ses contributions sont les plus élevées. En ce qui concerne le facteur F5-H, les quelques contributions élevées ($> 9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) qui correspondent à l'épisode particulier de début de campagne sont responsables de la distribution compacte de la plupart des données constituant sa rose de pollution. Ces contributions importantes sont associées au secteur de vent ouest-sud-ouest, coïncidant avec le secteur privilégié associé au facteur F4-H. Le secteur ouest dans son ensemble apparaît donc

indéniablement comme un secteur important dans l'émission des composés terpéniques. En revanche, lorsque la rose de pollution est représentée sans les points extrêmes, soit avec les données aux contributions inférieures à $9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, aucun secteur de vent privilégié n'est remarquable.

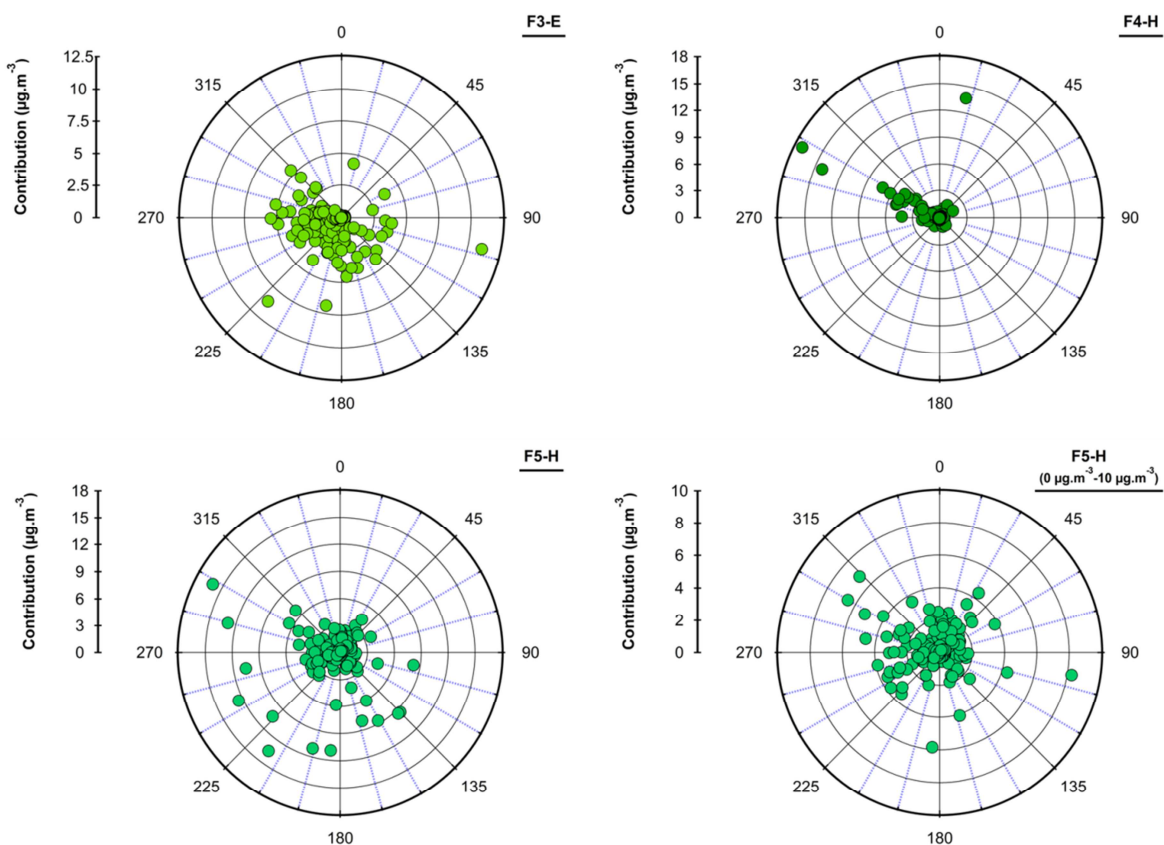


Figure 62 : Roses de pollution du facteur F3-E de la solution PMF été (en haut à gauche), des facteurs de la solution PMF hiver F4-H (en haut à droite) et F5-H (en bas) : la rose en bas à gauche a été représentée sur l'ensemble des contributions du facteur F5-H, la rose en bas à droite a été représentée à partir des contributions du facteur F5-H inférieures à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Si le facteur F3-E est associé aux émissions biogéniques de terpènes, les facteurs F4-H et F5-H sont tous deux relatifs à leurs émissions anthropiques. Afin de déterminer quelles seraient ces sources anthropiques, il apparaît intéressant de comparer ces roses de pollution à celles obtenues pour les facteurs F1-H, F2-H et F3-H (figure 53), tous trois étant associés aux sources trafic automobile et/ou combustion. Le facteur F1-H "trafic automobile" est le facteur à la rose de pollution la plus proche de celle de F5-H. En effet, toutes deux sont caractérisées par des contributions importantes pour des vents de sud-ouest et de nord-ouest. Dès lors, on en déduit que la source trafic automobile est une

composante importante du facteur F5-H. La rose de pollution du facteur F4-H présente moins de cohérence avec celles des facteurs anthropiques. En effet, aucun des facteurs F1-H, F2-H et F3-H n'est aussi fortement associé au secteur de d'ouest (270° - 315°) comme peut l'être le facteur F4-H. F1-H et F3-H présentent bien quelques contributions notables associées à ce secteur de vent particulier, mais elles restent marginales. Cela signifie donc que si le facteur F4-H a bien une composante anthropique, le trafic automobile n'est pas la principale source. F4-H peut être alors plus fortement associé à la source combustion de bois, l'unique source anthropique, avec le trafic automobile, capable d'émettre à la fois de terpènes et des NO_x . Finalement, F4-H est représentatif de la source combustion de biomasse, regroupant la combustion de bois et de déchets verts par exemple.

2.3. Le facteur des COVO et de l'évaporation

2.3.1. Les profils de source

Le profil de source du facteur F4-E de la solution PMF estival est caractérisé par des contributions élevées de trois COVO (figure 63). En effet, l'acétone, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde représentent respectivement 24%, 12% et 6% (en masse) du facteur F4-E. Ces trois espèces expliquant à elles seules 42% de la contribution totale de F4-E. Les n-aldéhydes C_7 - C_{10} , mais aussi l'isoprène, avec 44% de la concentration totale expliquée, ainsi que les n-alcane C_{12} - C_{16} sont les COG pour lesquels la contribution de F4-E est la plus importante. Le facteur F4-E est donc au moins représentatif d'une ou de plusieurs sources primaires, les n-alcane, dont il explique entre 37% et 50% des concentrations, ne pouvant pas être d'origine secondaire. Les COVO dominant cependant la composition du facteur, il s'agira alors de déterminer si F4-E est également représentatif des composés oxygénés d'origine secondaire à partir de l'analyse des contributions de ce facteur.

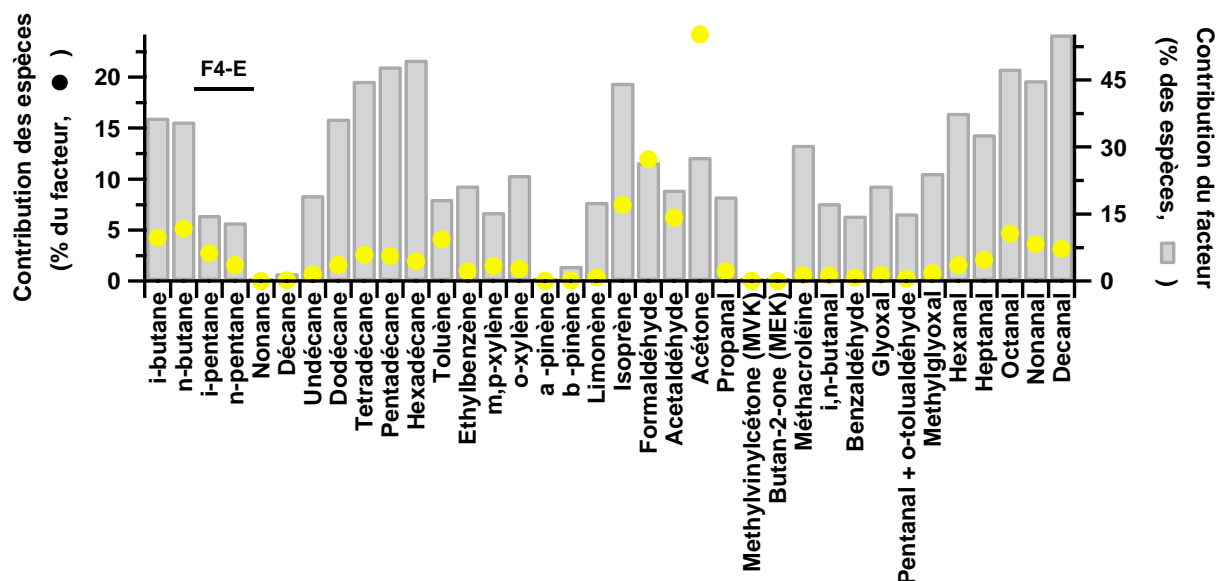


Figure 63 : Profil de source du facteur F4-E de la solution PMF été.

2.3.2. Analyse des contributions

Le profil journalier du facteur F4-E ainsi que celui de l'ozone mesuré au SIRTA lors de la campagne estivale MEGAPOLI sont présentés à la figure 64. Le profil de F4-E présente une augmentation des contributions dès 10h-12h, caractéristique des espèces dépendantes de la température. Cela signifie alors que le facteur est représentatif d'émissions par évaporation, ce qui expliquerait alors les contributions élevées de ce facteur pour des espèces anthropiques primaires. Mais un tel profil peut également être caractéristique des espèces dépendantes du rayonnement solaire nécessaire à leur formation secondaire. D'ailleurs, le profil journalier de l'ozone présente une même augmentation des concentrations en milieu de journée. Il se peut alors que les COVO associés à F4-E soient des produits secondaires d'oxydation. La figure 64 laisse cependant apparaître des différences entre le facteur F4-E et l'ozone. En effet, alors que le profil journalier de l'ozone est caractérisé par une diminution des concentrations amorcée entre 18h et 21h, celui de F4-E montre des contributions constantes et élevées depuis le milieu de journée jusqu'à la fin de journée. Un tel profil journalier traduit la capacité des espèces associées à F4-E, et plus particulièrement de l'acétone qui domine la composition du facteur (figure 63), à s'accumuler dans la CLA, ou à être régi par des paramètres environnementaux qui varient lentement au cours de la journée, comme la température.

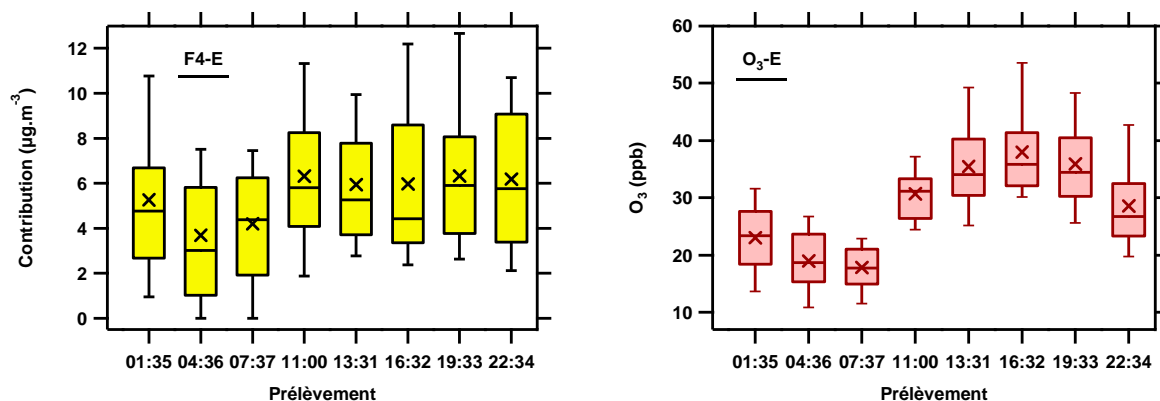


Figure 64 : Profils journaliers du facteur F4-E de la solution PMF été (gauche) et de l’ozone mesuré lors de la campagne MEGAPOLI été (droite).

Les faibles variations des contributions de F4-E en fin de journée peuvent également être observées au travers de sa série temporelle. Reportée à la figure 65 avec notamment celle de l’ozone, elle présente des amplitudes de variation des contributions nettement plus faibles que celles du traceur de source secondaire. La série temporelle du facteur F4-E présente une cohérence certaine avec celle de l’ozone (figure 65). Malgré quelques anti-corrélations de temps à autres, comme entre le 14 et le 16 juillet 2009, la cohérence entre les deux séries temporelles indique que le facteur F4-E est lié aux sources secondaires des COVO. La série temporelle de F4-E présente une cohérence plus importante avec la série temporelle de la température, qui est également reportée à la figure 65, qu’avec celle de l’ozone. En effet, les variations des contributions de F4-E suivent parfaitement celles de la température entre le 3 juillet et le 18 juillet, confirmant alors l’importance de la température sur les contributions de ce facteur. Finalement, avec les sources secondaires, les sources d’évaporation sont potentiellement associées au facteur F4-E. Cette hypothèse est d’ailleurs confirmée par la contribution significative des butanes ainsi que par la contribution importante de F4-E à ces espèces (> 35% des concentrations de leurs concentrations) (figure 63). Enfin, la série temporelle de F4-E (figure 65) n’indique pas de dépendance du facteur à la typologie des masses d’air arrivant au SIRT. Les contributions les plus élevées sont indifféremment associées aux masses d’air "océaniques propres" qu’à celles de type "océanique pollué".

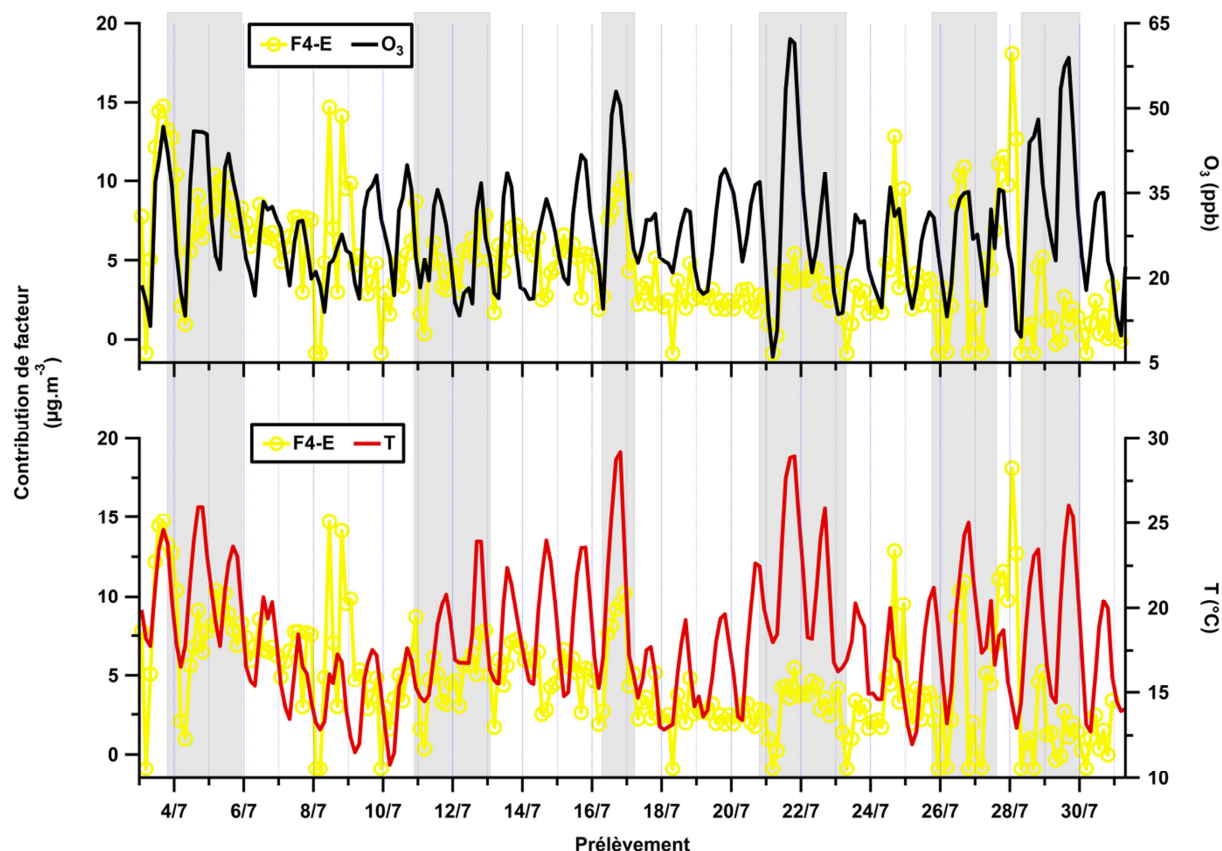


Figure 65 : Séries temporelles du facteur F4-E du PMF été, de l'ozone et de la température mesurés lors de la campagne MEGAPOLI été. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc.

Illustrée en fonction de la température à la figure 66, la rose de pollution du facteur F4-E identifie deux secteurs de vent associés à des contributions supérieures à la moyenne des contributions du facteur F4-E qui est de $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$: le secteur ouest, allant de 240° à 300° , et le secteur sud-est compris entre 90° et 180° . Le secteur sud-est est associé à un nombre de données moins important que le secteur ouest. En revanche, les contributions maximales qui lui sont associées sont observées pour des températures élevées, supérieures à 20°C et pouvant atteindre 29°C . Les contributions observées pour le secteur ouest sont indépendantes des variations de la température, qui, pour les contributions maximales ($< 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), est comprise entre 13°C et 24°C . Compte tenu des températures, les masses d'air "océaniques polluées" apporteraient COVO et COG liés à l'évaporation par le sud-est, les masses d'air "océaniques propres" par l'ouest du SIRT.

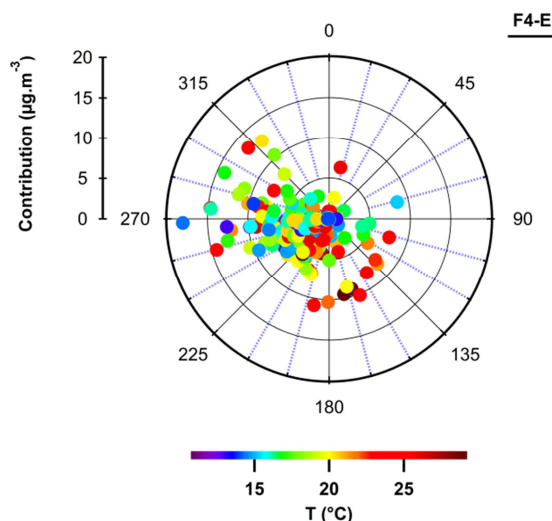


Figure 66 : Rose de pollution du facteur F4-E de la solution PMF été représentée en fonction de la température.

2.4. Le facteur des espèces oxygénées

2.4.1. Les profils de source

La figure 67 présente le profil de source du facteur F6-H de la solution PMF hiver. Ce facteur est remarquable par la prépondérance du formaldéhyde et du benzaldéhyde. Ces deux espèces permettent en effet d'expliquer plus de la moitié de la contribution totale de F6-H, soit 53% (en masse). Si l'on ajoute les contributions de l'acétaldéhyde et de l'acétone, 70% (en masse) de la contribution totale du facteur sont alors expliqués. F5-H est donc associé aux COVO.

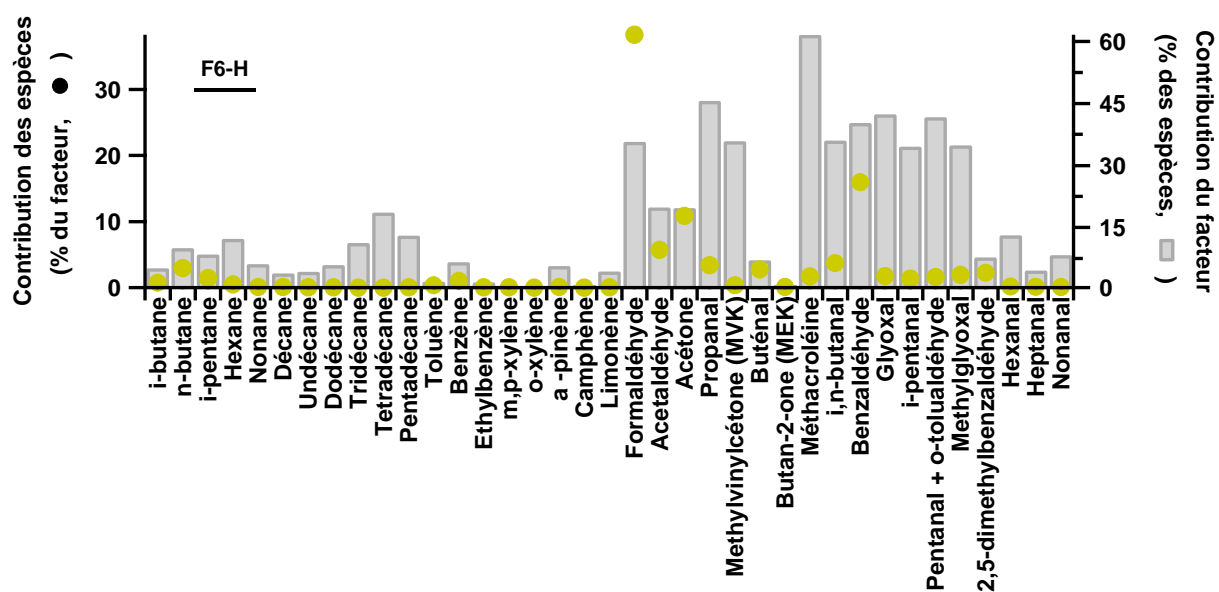


Figure 67 : Profil de source du facteur F6-H de la solution PMF hiver

2.4.2. Analyse des contributions

Le facteur F6-H ayant été identifié comme représentatif de sources de COVO, la suite de cette partie étudiera l'évolution des contributions du facteur au regard de celle des concentrations de l'ozone. Ce traceur de sources secondaires permettra de déterminer la nature primaire ou secondaire des COVO associés au facteur F6-H.

Les profils journaliers du facteur F6-H et de l'ozone sont ainsi illustrés à la figure 68. Les deux profils présentent une variabilité journalière limitée. Ainsi, pour F6-H, seul un facteur 1,6 sépare la contribution horaire moyenne la plus élevée ($9,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de la plus faible ($6,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). La valeur de ce facteur descend à 1,3 pour l'ozone, les concentrations horaires moyennes étant comprises entre 16,9 ppb et 22,3 ppb. Les deux profils journaliers présentent une évolution journalière identique, caractérisée par des contributions ou des concentrations maximales en milieu de journée, entre 10h et 15h pour F6-H, et entre 12h et 18h pour l'ozone. Les profils journaliers similaires constituent donc un premier élément permettant d'associer le facteur F6-H aux COVO d'origine secondaire.

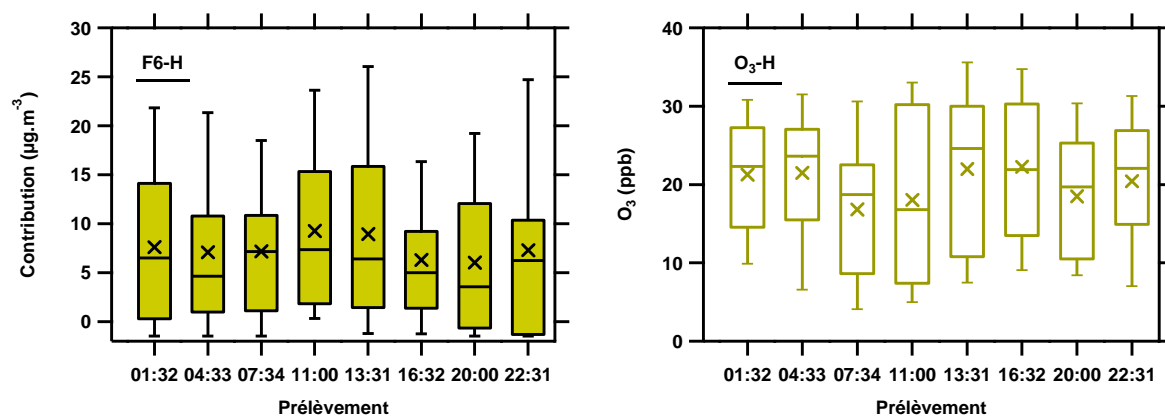


Figure 68 : Profils journaliers du facteur F6-H de la solution PMF hiver (gauche) et de l'ozone mesuré lors de la campagne MEGAPOLI hiver (droite)

Lorsque ce sont les séries temporelles de F6-H et de l'ozone qui sont comparées (figure 69), celles-ci présentent une bonne cohérence. Cette cohérence apparaît particulièrement remarquable entre le 28 janvier et le 7 février 2010, lorsque F6-H et l'ozone présentent une même augmentation de leurs contributions ou teneurs, le SIRTA étant alors majoritairement sous l'influence de masses d'air "océaniques propres". Il s'agit d'ailleurs de la période pour laquelle les contributions du facteur F6-H sont les plus élevées et le plus longtemps. Les contributions de F6-H semblent donc être fonction de la typologie des masses d'air.

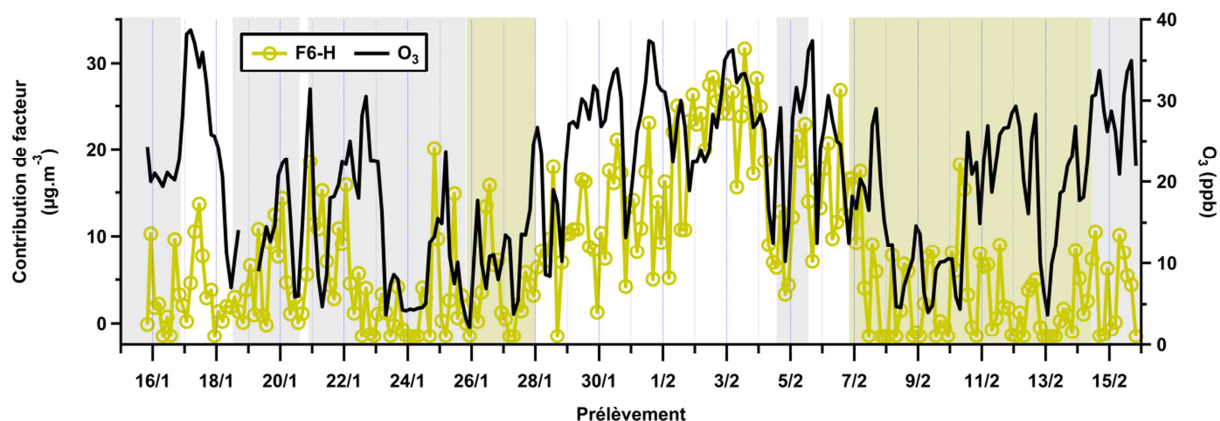


Figure 69 : Séries temporelles du facteur F6-H du PMF hiver et de l'ozone mesuré lors de la campagne MEGAPOLI hiver. Les masses d'air de type "océanique polluée" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d'air "continentales" par un fond jaune.

La dépendance du facteur F6-H à la typologie des masses d'air est également observée à partir de sa rose de pollution. Alors qu'elle est représentée en fonction de la vitesse du vent (figure 70), elle associe les contributions les plus élevées aux vents arrivant au SIRTA par le sud-ouest (225°-270°). Ce secteur apparaît d'ailleurs comme un secteur privilégié de F6-H. De plus ces mêmes vents présentent les vitesses les plus élevées, caractéristiques des masses d'air "océaniques propres". Les contributions de F6-H sont donc dépendantes d'un secteur de vent et d'une typologie de masse d'air. Par ailleurs, l'augmentation des contributions de F6-H avec la vitesse des masses d'air signifie finalement que les espèces associées à ce facteur sont le reflet d'un apport sur le site du SIRTA de masses d'air qui peuvent être qualifiées de plus lointaines ; un facteur représentatif des émissions locales de composés aurait eu ses contributions diminuées par une dispersion causée par l'arrivée de tels vents. Le facteur F6-H étant représentatif d'espèces oxygénées d'origine secondaire, d'importantes émissions de composés précurseurs de ces COVO doivent avoir lieu au sud-ouest du SIRTA (225°-270°). Il sera désigné comme étant le facteur "COVO apport lointain".

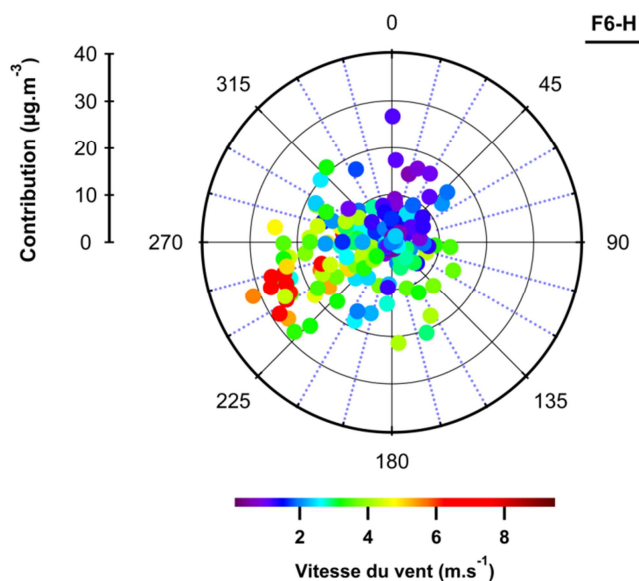


Figure 70 : Rose de pollution du facteur F6-H de la solution PMF hiver représentée en fonction de la vitesse du vent.

2.4. Le facteur de sources lointaines

2.4.1. Les profils de source

À l'instar du profil de source du facteur F6-H, ceux des facteurs F5-E (figure 71) et F7-H (figure 72) sont caractérisés par des contributions élevées en COVO, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ n-aldéhydes exclus. Ainsi, plus de la moitié de la contribution totale du facteur F5-E est expliquée par la MEK (33%) et l'acétone (23%), deux COVO aux temps de vie atmosphériques importants (Atkinson and Arey, 2003). Par ailleurs, le facteur F5-E explique plus de 45% des concentrations des différents COVO. Le formaldéhyde, l'acétone, le 2,5-diméthylbenzaldéhyde et le benzaldéhyde sont les espèces dominantes le profil de F7-H, puisqu'ils représentent 58% des contributions totales du facteur. Les contributions de F7-H aux concentrations des COVO sont aussi élevées ; 12 des 15 espèces oxygénées mesurées sur cartouche de DNPH ont plus de 30% de leurs concentrations totales expliquées par F7-H. Les contributions des autres espèces étant négligeables, les deux facteurs ici présentés sont alors associés aux COVO.

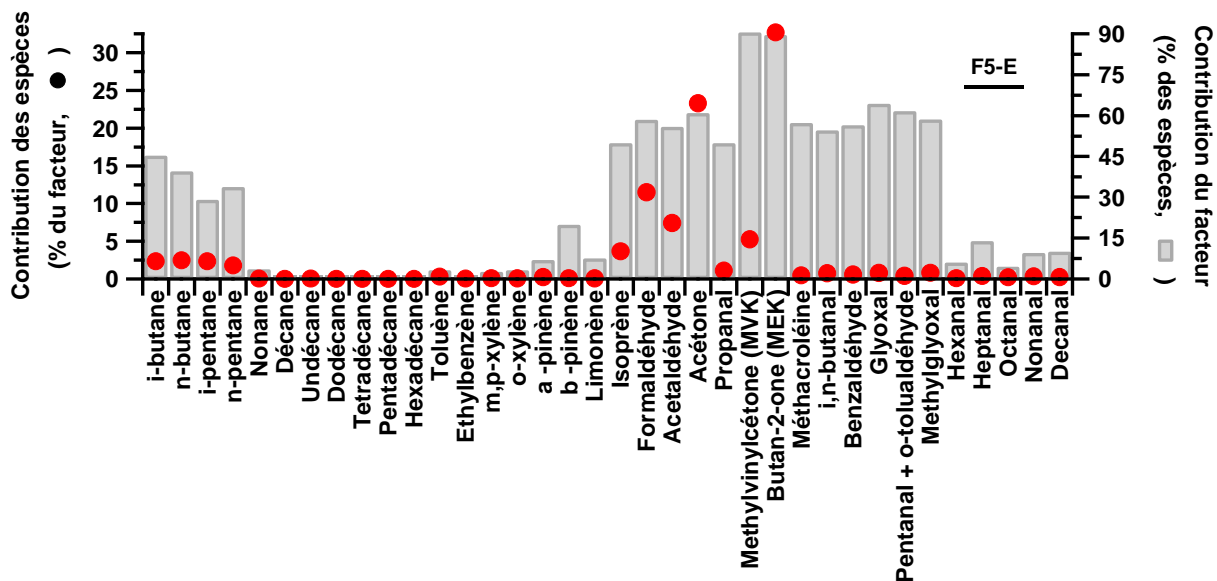


Figure 71 : Profil de source du facteur F5-E de la solution PMF été.

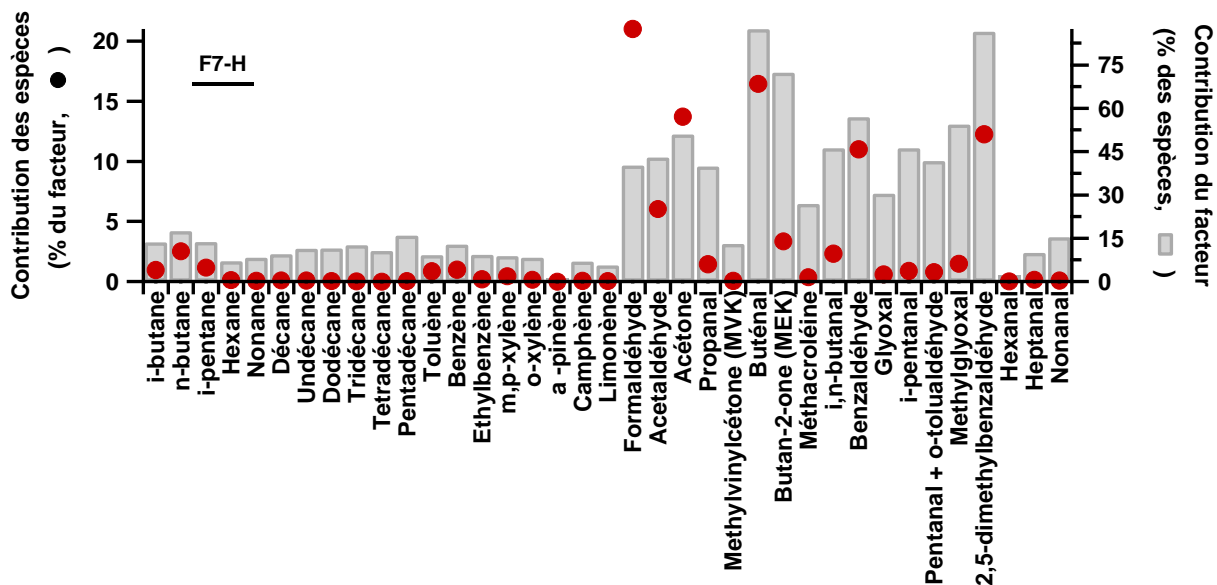


Figure 72 : Profil de source du facteur F7-H de la solution PMF hiver.

2.4.2. Analyse des contributions

Le facteur estival F5-E est caractérisé par un profil journalier aux contributions constantes (figure 73) avec des moyennes horaires de ses contributions qui varient entre $10,4 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $12,1 \mu\text{g.m}^{-3}$. Le facteur F7-H est en revanche soumis à un peu plus de variabilité (figure 73). Ses contributions moyennes horaires sont minimales en milieu de journée, entre 10h et 15h, environ égales à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$ alors qu'elles peuvent être légèrement plus élevées et atteindre $16 \mu\text{g.m}^{-3}$ en fin de journée (21h-00h).

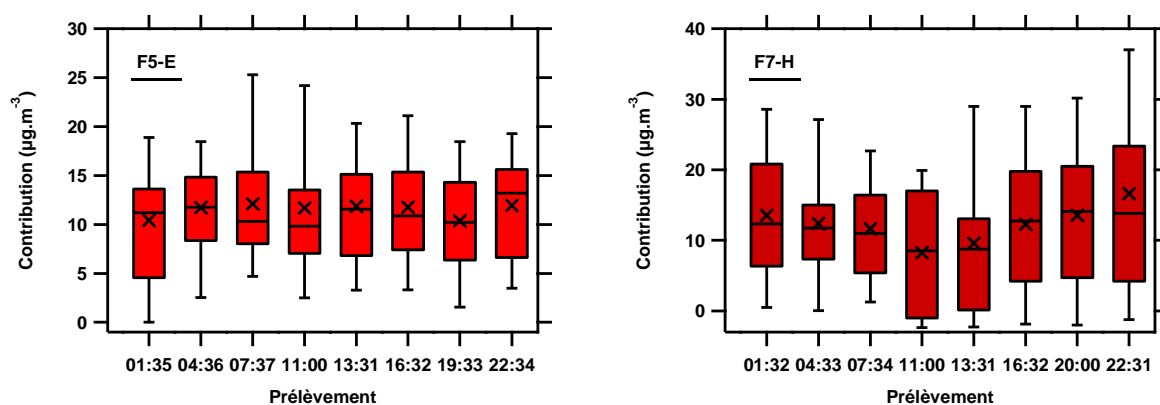


Figure 73 : Profils journaliers du facteur F5-E de la solution PMF été (gauche) et du facteur F7-H de la solution PMF hiver (droite).

La série temporelle du facteur F5-E, reportée à la figure 74, illustre à nouveau le peu de variabilité du facteur. Compte tenu de la faible variabilité de ses contributions et de la composition du facteur, F5-E peut être rapproché de la pollution de fond. En effet, l'acétone et la MEK, les COG contribuant le plus à F5-E, sont tous deux des COVO peu réactifs (Atkinson and Arey, 2003). Leurs sources d'émission sont nombreuses et diverses, pouvant être naturelles ou anthropiques primaires et même secondaires (Singh et al., 2004; Guo et al., 2013). Dès lors, ces COVO s'accumulent dans la CLA et leurs concentrations liées à la pollution de fond sont importantes. Différentes études ont en effet attribué près de la moitié des concentrations de l'acétone à cette pollution lors d'études menées en zone urbaine ou rurale (Goldstein and Schade, 2000; de Gouw et al., 2005; Yuan et al., 2012). Legreid et al. (2007a) ont estimé que 59% des concentrations de la MEK en un site urbain de fond de Zürich (Suisse) étaient dus à la pollution de fond. F5-E est donc bien représentatif de la pollution de fond du SIRT. Si jusqu'au 21 juillet, les contributions du facteur F5-E ne présentent pas de variations importantes, une variabilité légèrement plus importante des contributions est observée par la suite. Des contributions supérieures à $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ peuvent alors être observées, et ce lorsque le SIRT est sous

l'influence de masses d'air "océaniques polluées". Durant cette période, le facteur F5-E co-varie même avec le CO, dont les concentrations augmentent avec les masses d'air "océaniques polluées". Alors que le CO est un composé peu réactif, sa dépendance à la typologie des masses d'air implique qu'il est fortement dilué par les masses d'air "océaniques propres" et/ou apporté par les masses "océaniques polluées". F5-E apparaissant alors dépendant de la typologie des masses d'air à partir du 21 juillet 2009, ses contributions augmentant avec l'arrivée de masses d'air les plus polluées, la pollution de fond, dont ce facteur est représentatif, est donc liée à des sources lointaines. Dès lors, F5-E est identifié comme étant le facteur des sources lointaines de la pollution de fond.

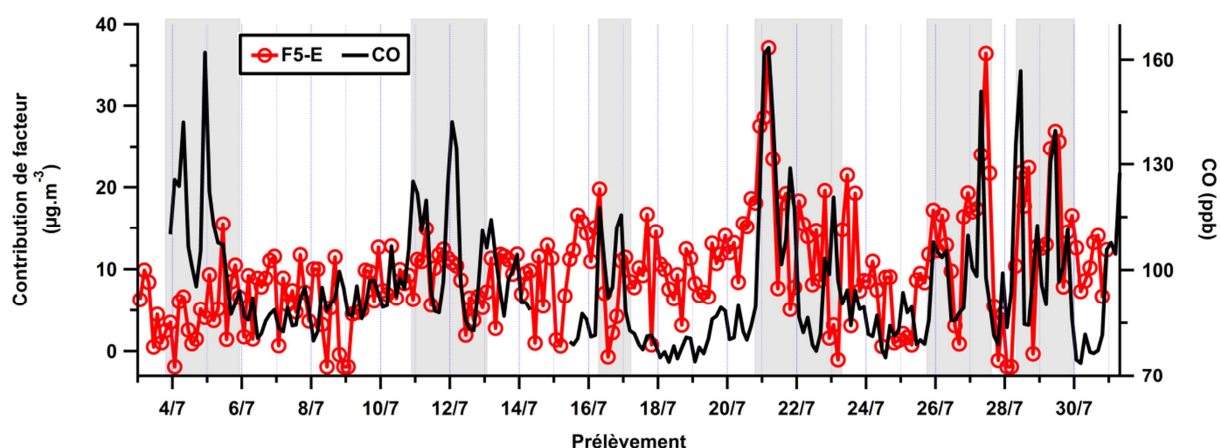


Figure 74 : Séries temporelles du facteur F5-E du PMF été et du CO mesuré lors de la campagne MEGAPOLI été. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc.

Le facteur F7-H est également caractérisé par une série temporelle à la faible variabilité (figure 75). Comme pour le facteur F5-E, les contributions présentent des évolutions différentes le long de la campagne de mesure. Entre le 15 janvier et le 7 février, les contributions oscillent invariablement entre $0 \mu\text{g.m}^{-3}$ et environ $15 \mu\text{g.m}^{-3}$. Après le 7 février, les contributions de F7-H sont plus importantes malgré l'absence persistante de variabilité. L'augmentation des contributions coïncide avec l'arrivée de masses d'air "continentales" alors que celles-ci n'ont entraîné aucune modification lorsqu'elles arrivent au SIRTA entre le 26 et le 28 janvier. Finalement, de la même façon que F5-E, le peu de variabilité de F7-H et sa dépendance à la typologie des masses d'air permettent d'identifier F7-H comme étant le facteur des sources lointaines contribuant à la pollution de fond du SIRTA.

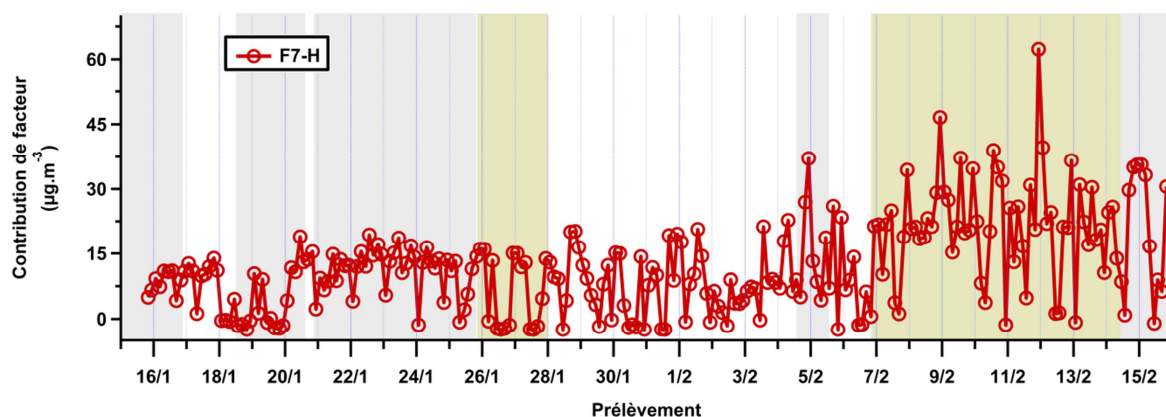


Figure 75 : Séries temporelles du facteur F7-H du PMF hiver. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d'air "continentales" par un fond jaune.

La rose de pollution des contributions du facteur F5-E illustrée en fonction de la température (figure 76) est constituée d'un nuage de points compact, identifiant cependant le secteur (180° - 270°) comme un secteur privilégié. Si la série temporelle de F5-E a permis d'associer ce facteur aux masses d'air "océaniques polluées", la rose de pollution ne permet pas de les identifier. En revanche, la rose de pollution du facteur F7-H, qui est également reportée à la figure 76 en fonction de la température, permet d'associer les masses d'air "continentales" en provenance du secteur (0° - 90°) aux contributions les plus élevées.

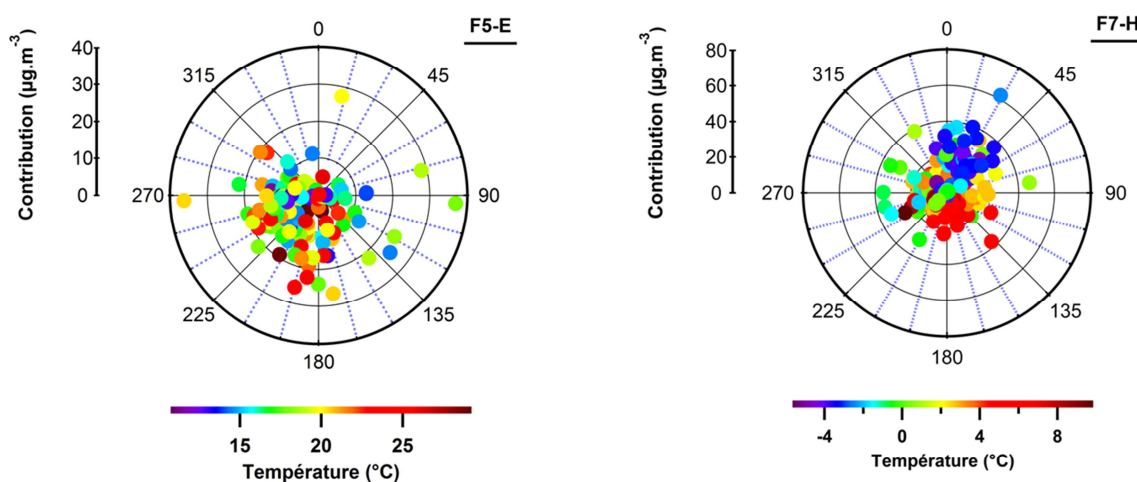


Figure 76 : Roses de pollution du facteur F5-E de la solution PMF été (gauche) et du facteur F7-H de la solution PMF hiver (droite) représentées en fonction de la température.

2.6. Bilan des facteurs de source du carbone organique gazeux

Les facteurs constituant la solution optimale de chacune des analyses PMF du carbone organique gazeux saisonnier mesuré au SIRTA sont récapitulés au tableau 22. Les analyses PMF ont permis d'identifier une grande variété de signatures de source, comme celles liées au trafic automobile, au chauffage domestique, ou encore les émissions de terpènes. Lorsqu'ils ne sont pas associés à une typologie de source précise, les facteurs peuvent représenter des sources secondaires, comme cela est le cas pour les COVO, puisque les deux facteurs qui leurs sont associés sont relatifs aux COVO secondaires. Les analyses PMF appliquées au jeu de données de chacune des saisons a également permis d'identifier un facteur lié à des sources lointaines. Ces facteurs sont des plus intéressants car, en connaissant la fraction d'un composé qui est transportée, l'impact de son émission primaire et/ou de sa formation secondaire local pourra être évalué.

Tableau 22 : Nom et abréviation des facteurs PMF des solutions optimales PMF hiver et été des espèces gazeuses mesurées au SIRTA.

PMF hiver			PMF été		
	Nom	Abréviation		Nom	Abréviation
F1-H	Trafic automobile	Auto	F1-E	Trafic automobile	Auto
F2-H	Combustion par le trafic et le chauffage	Combustion	F2-E	Influence locale et épisodique <i>a minima</i> d'une source primaire anthropique	Épisodique
F3-H	Chauffage domestique	Chauff. Dom.	F3-E	Terpènes biogéniques	Terpènes
F4-H	Terpènes émis par la combustion de biomasse	Terpènes Comb.	F4-E	Produits d'oxydation et évaporation	COVO+évap
F5-H	Terpènes émis par le trafic automobile	Terpènes Auto	F5-E	Source lointaine	Remote*
F6-H	COVO lointain	COVO			
F7-H	Source lointaine	Remote*			

* : pour les facteurs des sources lointaines, le terme anglais remote sera utilisé dans les illustrations

3. Contribution relative des facteurs

La caractérisation des différents facteurs PMF des solutions été et hiver ainsi menée, il est important d'étudier leur importance à chacune des campagnes. Il s'agit alors de travailler sur les contributions relatives des facteurs par campagne mais aussi par famille d'espèces. La mise en perspective des contributions des différents facteurs doit ainsi permettre d'identifier les facteurs dominant en été et en hiver et ceux dominant la composition des différents COV et COV-I mesurés au SIRTA.

3.1. Contributions relatives des facteurs de sources au carbone organique gazeux total

3.1.1. Contributions relatives moyennes

La figure 77 présente les contributions relatives moyennes de chacun des facteurs PMF aux COG totaux mesurés au SIRTA lors des campagnes MEGAPOLI. Les analyses PMF ont identifié les sources lointaines comme étant les principales "sources" des espèces mesurées au SIRTA, avec plus du tiers des concentrations totales qui sont associées à ce facteur (33% l'hiver, 49% l'été). Les facteurs associés aux espèces oxygénées présentent ensuite les contributions aux COG les plus importantes. La contribution de ces facteurs est identique lors des deux campagnes, bien que le facteur estival comprenne également les émissions par évaporation. La conjugaison des deux premiers facteurs permet alors d'expliquer 57% et 74% des COG totaux mesurés respectivement l'été et l'hiver. Qu'il s'agisse de la campagne estivale ou de celle hivernale, les contributions relatives des facteurs terpènes sont faibles. Elles représentant tout juste 7% des COG, ce qui n'est pas sans rappeler la faible importance des espèces terpéniques dans la composition moyenne du carbone organique gazeux. Rappelons que les monoterpènes avec l'isoprène constituent ensemble 5% et 1% des espèces gazeuses mesurées lors des campagnes MEGAPOLI été et hiver respectivement (figure 39, chapitre III). Le facteur trafic automobile est le dernier facteur commun aux deux saisons. L'été, sa contribution aux COG s'élève à 11% tandis qu'en hiver, elle est de 2%. Cependant, la faiblesse de cette contribution est compensée par celle du facteur combustion (14%), qui est relatif au trafic automobile mais aussi au chauffage domestique. Des différents facteurs liés aux processus de combustion, le facteur chauffage domestique est celui qui présente la contribution la plus importante. Avec 20% de contribution, ce facteur est le troisième facteur le plus important de la solution PMF hiver.

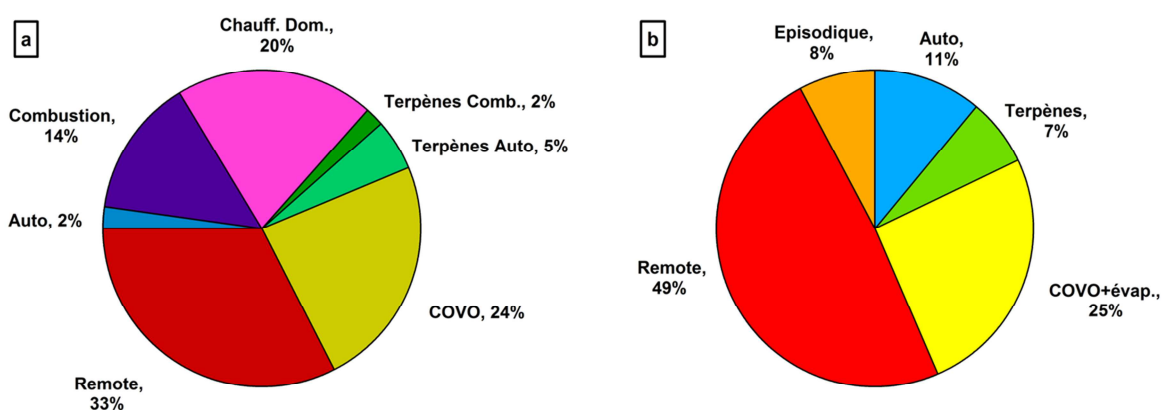


Figure 77 : Diagrammes circulaires des contributions relatives des différents profils de source PMF aux COG totaux de la campagne MEGAPOLI hiver (a) et de la campagne MEGAPOLI été (b)

L'étude de la figure 77 permet par ailleurs de mettre en évidence des profils de source aux saisonnalités fortes. C'est le cas du facteur chauffage domestique qui est identifié uniquement à partir des analyses PMF des données hivernales des COG. Si plusieurs facteurs sont représentatifs des émissions des terpènes, le facteur estival est représentatif de leurs sources d'émissions biogéniques, alors que les facteurs hivernaux correspondent à des typologies de source anthropiques. Les facteurs PMF obtenus au cours de ces analyses illustrent donc bien les variations saisonnières de sources d'émissions des COG.

3.1.2. Évolution temporelle des contributions relatives

La prépondérance de certains facteurs et la faible représentativité d'autres sont tout à fait visibles à partir des séries temporelles des contributions relatives des différents facteurs (figures 78 et 79). La série temporelle des contributions relatives des facteurs du PMF été (figure 78) met ainsi en évidence la prédominance du facteur représentatif des sources lointaines "remote" sur les autres facteurs. Malgré cela, les quatre autres facteurs présentent des contributions significatives aux COG mesurés. En effet, les échantillons pour lesquels la contribution d'un des facteurs est nulle sont rares. En revanche, il en va différemment pour le PMF hiver (figure 79). Le facteur associé aux composés terpéniques émis lors de la combustion de biomasse ne contribue qu'épisodiquement aux COG mesurés, sa contribution relative moyenne étant très faible (2%). Le facteur terpène trafic, qui est le second facteur associé aux émissions de terpènes, est un autre "petit facteur" du PMF hiver. Il présente également des contributions peu élevées en comparaison des autres facteurs, à l'exception du début de

campagne (16 au 18 janvier 2010), où sa contribution atteint même 20%. À l'opposé, le facteur trafic automobile présente des contributions régulières tout le long de la campagne, bien que faibles.

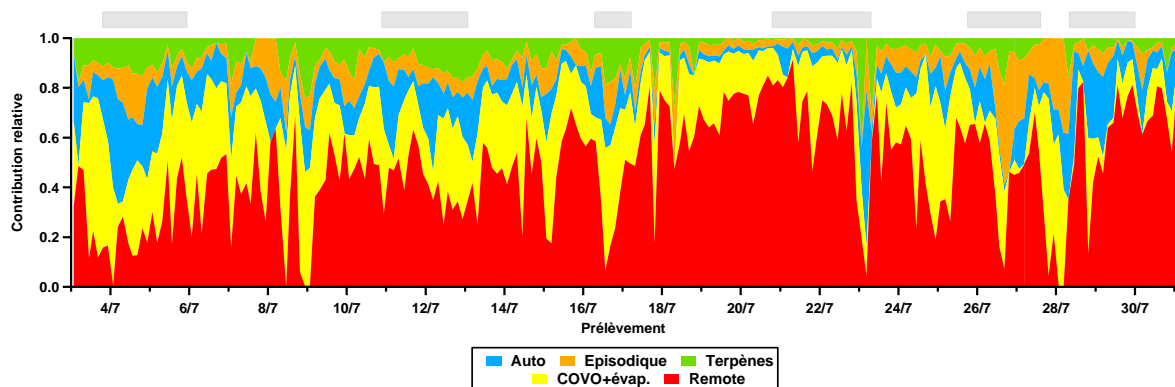


Figure 78 : Série temporelle des contributions relatives des facteurs de la solution PMF été. Les périodes sous l'influence de masses d'air "océaniques polluées" sont repérées par des rectangles gris au dessus de la série temporelle. Autrement, le SIRTA est sous l'influence de masses d'air "océaniques propres"

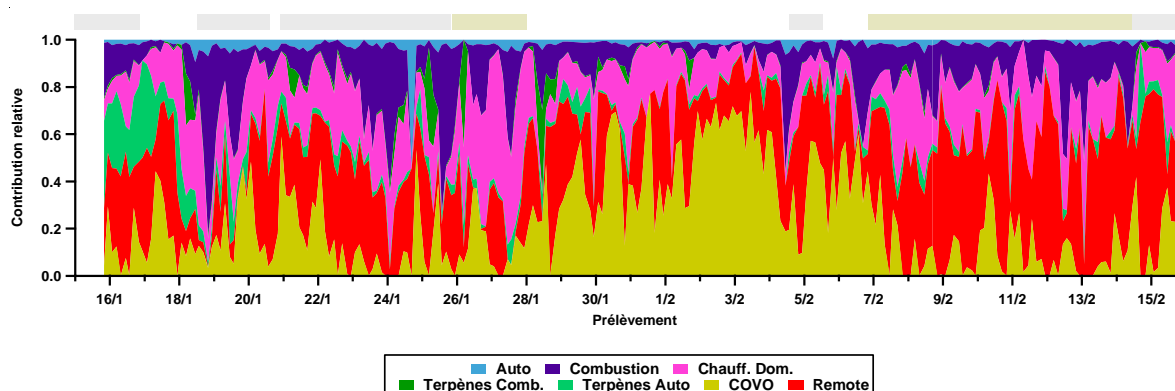


Figure 79 : Série temporelle des contributions relatives des facteurs de la solution PMF hiver. Les périodes sous l'influence de masses d'air "océaniques polluées" sont repérées par des rectangles gris au dessus de la série temporelle, celles sous l'influence de masses d'air "continentales" par des rectangles jaunes. Autrement, le SIRTA est sous l'influence de masses d'air "océaniques propres"

3.1.3. Comparaison avec l'inventaire AIRPARIF et les facteurs PMF en zone urbaine-périurbaine

Ainsi, ce sont respectivement 19% et 30% des COG totaux estivaux et hivernaux qui sont associés à des facteurs anthropiques représentatifs d'émissions urbaines (figure 77). Ces données sont très inférieures à celles de l'inventaire AIRPARIF (2012) ; celui-ci attribue 84% des émissions des COG à des sources anthropiques primaires (chapitre I, paragraphe 2.3.). Les émissions naturelles de COG sont elles aussi inférieures à celles estimées par AIRPARIF pour la région Île-de-France, puisque, selon nos analyses PMF, elles constituent 7% des COG mesurés l'été alors qu'AIRPARIF estime qu'elles représentent 16% des émissions des COG. Les différences importantes entre nos résultats PMF et les données de l'inventaire AIRPARIF peuvent être le fait de l'influence forte des masses d'air océaniques, les masses d'air provenant du centre de l'agglomération sont peu nombreuses.

D'une manière générale, les facteurs identifiés au cours de nos analyses PMF sont très différents de ceux déterminés pour d'autres sites urbains ou périurbains. En effet, les précédentes études ayant porté sur la détermination des sources des COG par analyse PMF ont permis d'associer les différents facteurs à des sources primaires anthropiques ou biogéniques. Les sources anthropiques primaires sont souvent relatives au trafic automobile (Leuchner and Rappenglück, 2010; Bon et al., 2011; Gaimoz et al., 2011) ; certaines études parviennent même à quantifier les COG émis par l'utilisation de diesel et d'essence (Jorquera and Rappenglück, 2004; Latella et al., 2005; Ling et al., 2011). Les différents types de sources du secteur industriel ont également pu être identifiés. Ling et al. (2011) ont ainsi identifié l'utilisation de solvants notamment pour la fabrication de peintures, de vernis, d'adhésifs et de silicone, comme étant la source de COV la plus importante en un site périurbain du delta de la rivière des Perles (Chine). Dans l'atmosphère périurbaine de Paris, l'association des facteurs PMF à des sources d'émission est plus contrastée. Les facteurs obtenus ne sont pas tous associés à des sources primaires. Outre l'origine et la provenance des masses d'air qui ne permettent pas seulement d'étudier le panache urbain de la mégapole parisienne, la nature des COG mesurés est elle aussi à l'origine de ces différences. Le nombre important de COVO constituant les jeux de données des campagnes MEGAPOLI explique ainsi les facteurs différents des études passées. Les facteurs obtenus pour chacune des solutions MEGAPOLI hiver et été sont gouvernés par les COVO compte tenu de leur prépondérance (tableau 15, chapitre III). Lorsque les études passées se sont intéressées aux COVO, elles ont considéré uniquement les espèces les plus légères (C_1 - C_4) (Bon et al., 2011; Gaimoz et al., 2011; Yuan et al., 2012). Mais contrairement aux données des campagnes MEGAPOLI, ces COVO ne dominent pas la composition des COG totaux mesurés au cours de ces études. Gaimoz et al. (2011) ont ainsi étudié les sources de 21 COV mesurés au printemps 2007, dont 5 COVO qui représentent 28% (en masse) de ces COV (Gros et al., 2011). Finalement, en plus d'un nombre plus important de

COVO, la prépondérance nette de ces derniers par rapport aux autres COG mesurés au SIRTA au cours des différentes études est moindre que durant les campagnes MEGAPOLI. Rappelons qu'au cours des campagnes MEGAPOLI, les COVO ne constituent pas moins de 74% (en masse) des COG mesurés (figure 39, chapitre III).

3.2. Contributions relatives des facteurs de sources aux COV et COV-I individuels

Partiellement abordée au cours de l'identification des différents facteurs, la contribution de chacun des facteurs de source des espèces est ici étudiée simultanément pour alors mieux identifier les facteurs dominant leurs émissions. Par ailleurs, bien que les facteurs identifiés diffèrent d'une saison à l'autre, les contributions relatives estivale et hivernale seront mises en vis-à-vis pour pouvoir mettre en évidence toute variation saisonnière.

3.2.1. Composés hydrocarbonés anthropiques primaires

Été comme hiver, les sources associées aux processus de combustion sont celles qui contribuent le plus à l'émission des espèces aromatiques (figure 80). L'été, la contribution du facteur automobile est comprise entre 43% et 61%. L'hiver, la contribution du facteur relatif à la seule source automobile est plus homogène entre les espèces puisqu'entre 28% et 34% des émissions des composés aromatiques sont expliqués par cette source, benzène exclu. Mais c'est bien l'ensemble des facteurs représentatifs des processus de combustion qui contribuent de façon prédominante à l'émission de ces composés. Les contributions de ces trois facteurs aux concentrations du toluène, de l'éthylbenzène, et des xylènes apparaissent homogènes entre elles. Ensemble, les facteurs trafic automobile, combustion et chauffage domestique expliquent alors plus de 80% de leurs concentrations hivernales. Le benzène est le seul composé aromatique qui est caractérisé par des contributions hétérogènes de ces facteurs. Si 74% de ses émissions sont associées aux sources de combustion, 57% d'entre elles sont dues au facteur chauffage domestique, dont il est l'un des traceurs (Schauer et al., 2001; Hedberg et al., 2002; Gaeggeler et al., 2008; Sauvage et al., 2009).

Si le facteur trafic automobile est celui qui domine les émissions estivales des espèces aromatiques, le facteur épisodique et celui associé à la fois aux COVO et à l'évaporation présentent également des contributions importantes. En moyenne, chacun de ces facteurs explique 20% des concentrations des composés aromatiques, soit presque autant que le seul facteur associé au trafic automobile. Cela confirme à la fois l'association des COVO et d'une source évaporation, ainsi que la nature anthropique du facteur dit épisodique.

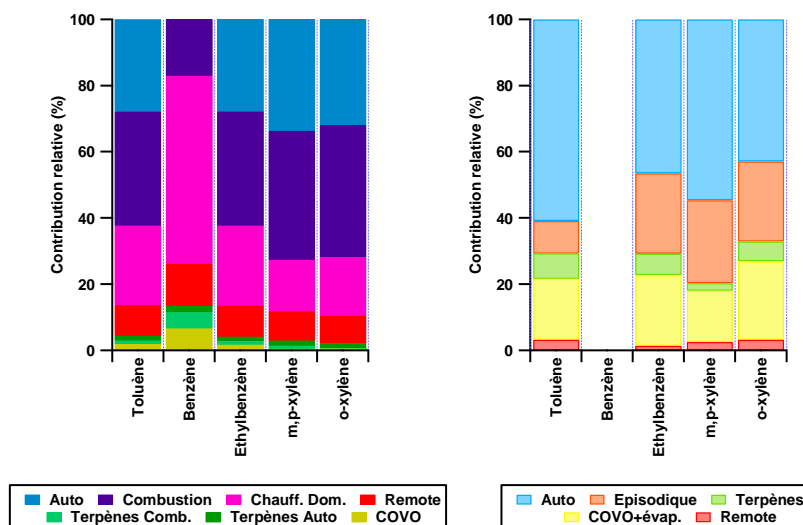


Figure 80 : Contribution relative des facteurs de source PMF hivernaux (gauche) et estivaux (droite) aux concentrations des composés aromatiques

De la même façon que pour les composés aromatiques, les concentrations hivernales mesurées pour les alcanes sont majoritairement attribuées aux sources de combustion, puisqu'elles représentent 45% à 85% des émissions totales des alcanes mesurés au SIRTA (figure 81). Qu'ils soient volatils ou de volatilité intermédiaire, tous les alcanes sont caractérisés par une contribution des sources trafic plus importante que celle du chauffage domestique. Il peut être observé une diminution de la contribution des facteurs relatifs aux procédés de combustion avec celle de la volatilité des espèces, et ce au profit notamment de la source combustion de terpènes. La contribution de cette dernière source aux émissions du pentadécane sont ainsi de 24% alors qu'elles sont nulles pour le nonane et le décane, traceurs des émissions de diesel (Song et al., 2007; Liu et al., 2008). Mais c'est véritablement à partir de la modélisation PMF des données des COG mesurés l'été que la distribution des contributions de facteurs varie d'un alcane à l'autre. Ainsi, la source liée au trafic automobile domine les émissions des pentanes, traceurs de l'évaporation des carburants (Liu et al., 2008; Sauvage et al., 2009; Guo et al., 2011), et celles des alcanes C_9 - C_{11} traceurs de la combustion de diesel. En ce qui concerne les butanes, 36% de leurs émissions sont liées au facteur évaporation qui associe cette source aux émissions de COVO. De plus, ce sont entre 40% et 45% des émissions qui sont associées aux sources lointaines de COG. Compte tenu de la réactivité des espèces, la contribution des sources lointaines aux alcanes mesurés au SIRTA diminue avec l'augmentation de la réactivité des espèces. Elle s'avère alors être nulle pour les alcanes à la volatilité intermédiaire (C_{12} - C_{16}). Les COV-I se retrouvent principalement

expliqués par la source associant les COVO et l'évaporation de composés. La contribution du facteur COVO et évaporation est ainsi comprise entre 36% et 50%.

Quant aux alcanes C₉-C₁₁, 37% à 50% de leurs émissions estivales sont assurées par le trafic automobile, et autant par le facteur épisodique. Les contributions élevées du facteur épisodique aux alcanes C₉-C₁₁ vont donc dans le sens d'un facteur lié aux émissions diesel, cette hypothèse ayant été avancée lors de la présentation du facteur (paragraphe 2.1.1).

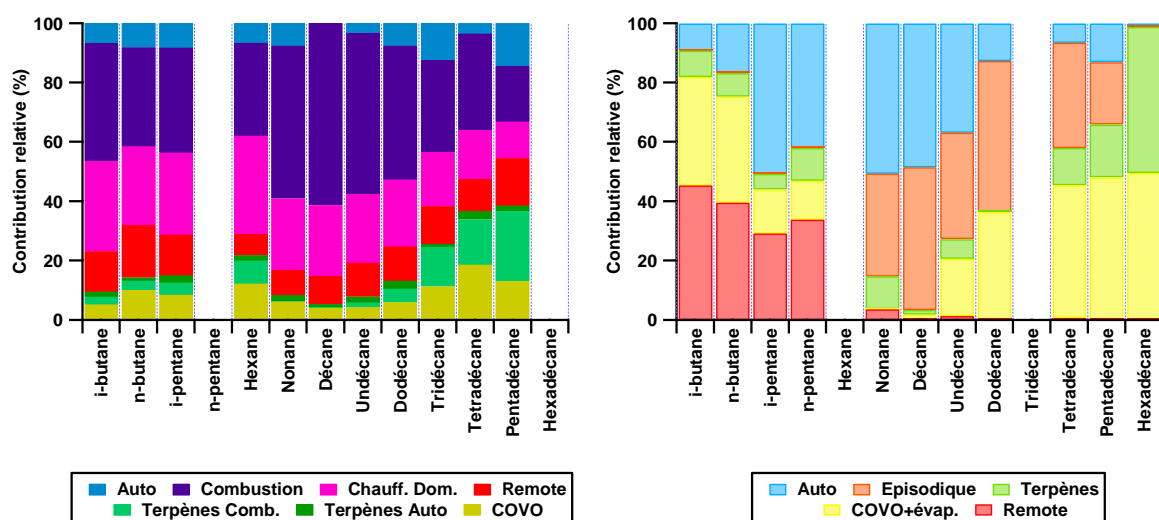


Figure 81 : Contribution relative des facteurs de source PMF hivernaux (gauche) et estivaux (droite) aux concentrations des alcanes

3.2.2. Composés oxygénés

Chacune des solutions PMF alloue aux espèces oxygénées au moins un facteur spécifique ; les contributions relatives de ces facteurs dominent ainsi les émissions des COVO lors de chaque campagne MEGAPOLI (figure 82).

L'été, le trafic automobile contribue aux COVO observés, cette dernière source étant connue pour émettre significativement ces composés (Ho et al., 2002; Hellén et al., 2006; Huang et al., 2008). Dans l'ensemble, la contribution des sources anthropiques est notable l'hiver et ce particulièrement pour les C₆-C₁₀ n-aldéhydes. L'ensemble des sources de combustion représentent entre 43% et 65% de leurs émissions. Si ces sources d'émission leur ont déjà été attribuées au cours d'études précédentes (Schauer et al., 1999a, 2001, 2002), les activités de cuisine en sont une autre importante pour laquelle le nonanal est habituellement utilisé comme traceur (Schauer et al., 2001; Lewtas, 2007; Kleindienst et

al., 2010; Williams et al., 2010). Non identifiées par ces analyses PMF, elles peuvent éventuellement être comprises dans l'un des facteurs. Cette hypothèse est tout à fait plausible compte-tenu de l'identification d'une fraction de l'aérosol organique liée à cette source durant les deux campagnes MEGAPOLI (Crippa et al., 2013; Freutel et al., 2013). L'été, ces espèces sont principalement associées aux sources des COVO et de l'évaporation, ainsi qu'au facteur "épisode". Ce sont d'ailleurs les seules à être caractérisées par d'importantes contributions de ce facteur, qui constituent entre 29% et 45% des "émissions" de ces espèces. Les concentrations estivales des autres COVO au SIRTa sont à près de 60% dues aux sources lointaines.

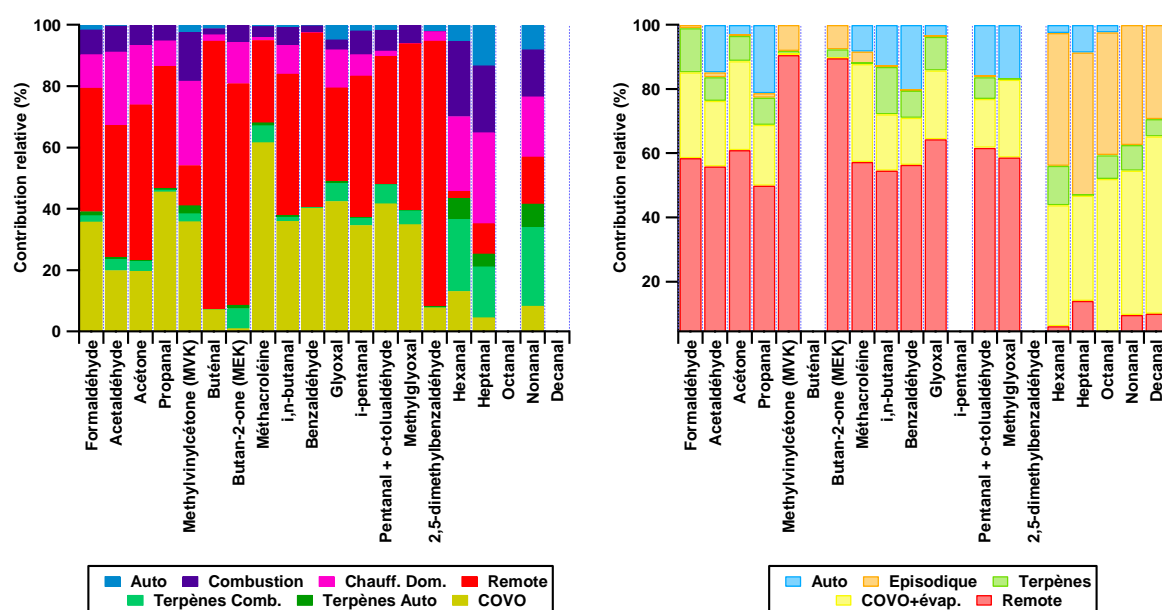


Figure 82 : Contribution relative des facteurs de source PMF hivernaux (gauche) et estivaux (droite) aux concentrations des COV oxygénés

3.2.3. Composés terpéniques et isoprène

De toutes les espèces biogéniques, l' α -pinène est celle pour laquelle la contribution des sources de terpènes est la plus importante durant les deux saisons (93% l'été et 82% l'hiver). Notons cependant que l'hiver, la source de terpènes associée au trafic automobile domine celle qui est associée à la combustion de biomasse. En ce qui concerne les autres composés terpéniques, les contributions des différents facteurs des terpènes représentent tout au plus 53% de leurs émissions en été et 44% de leurs émissions hivernales. En hiver, les différents facteurs liés à la combustion automobile et/ou au chauffage domestique contribuent à 53% et 48% aux émissions respectivement de limonène et de camphène. L'importance de sources anthropiques à l'émission de composés plutôt

assimilés à des sources biogéniques est en accord avec les travaux récents d'Hellén et al. (2012) qui ont identifié le chauffage au bois et le trafic automobile comme émetteurs significatifs des terpènes mais aussi d'isoprène. Alors que cette dernière espèce n'a pas été intégrée aux analyses PMF de la base de données hivernales des COV/COV-I en raison du nombre important de données remplacées, le résultat de la modélisation de ses concentrations estivales n'est pas satisfaisant au regard de la corrélation entre les données d'isoprène mesurées et celles modélisées par le PMF ($r^2=0,09$).

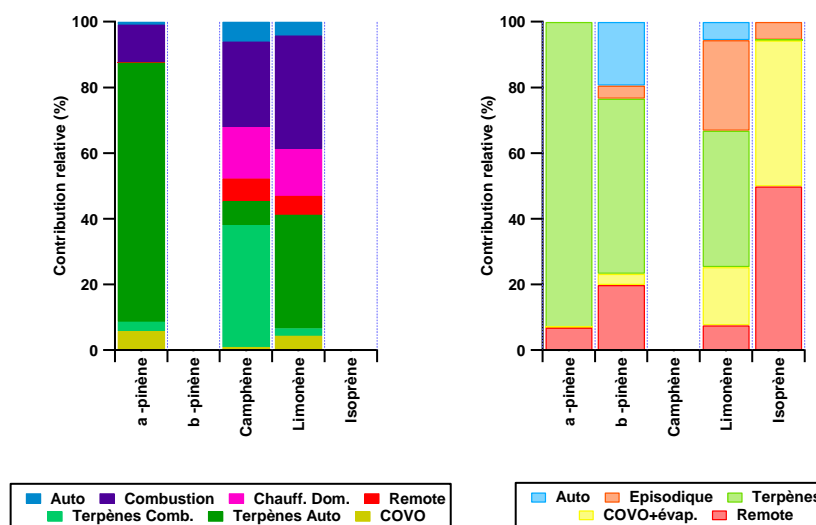


Figure 83 : Contribution relative des facteurs de source PMF hivernaux (gauche) et estivaux (droite) aux concentrations des composés biogéniques

3.3. Influence de la chimie sur les résultats PMF du jeu de données MEGAPOLI été

L'étude des différents facteurs PMF constituant les solutions optimales des analyses PMF a permis de mettre en évidence une influence forte du transport des masses d'air sur les facteurs. L'été, la chimie peut avoir une influence sur les concentrations mesurées des COG. En n'intégrant pas de composante liée à la réactivité des espèces aux incertitudes, nous avons supposé l'effet de la chimie négligeable sur la détermination des facteurs PMF. Afin de s'en assurer, la contribution de chaque facteur MEGAPOLI été aux concentrations des différents COG peut être étudiée en fonction de la réactivité des espèces gazeuses (Yuan et al., 2012). Représentées à la figure 84, les contributions des facteurs aux différents COG ne montrent aucune corrélation avec les constantes de vitesse. Lorsque l'on considère chacune des familles d'espèces, aucune augmentation, ou diminution de la contribution des facteurs n'est observée en fonction de k_{OH} . Les facteurs ne sont donc pas dépendants de la

réactivité des espèces, indiquant alors que la chimie ne gouverne pas la distribution entre les facteurs des COG mesurés au SIRTA.

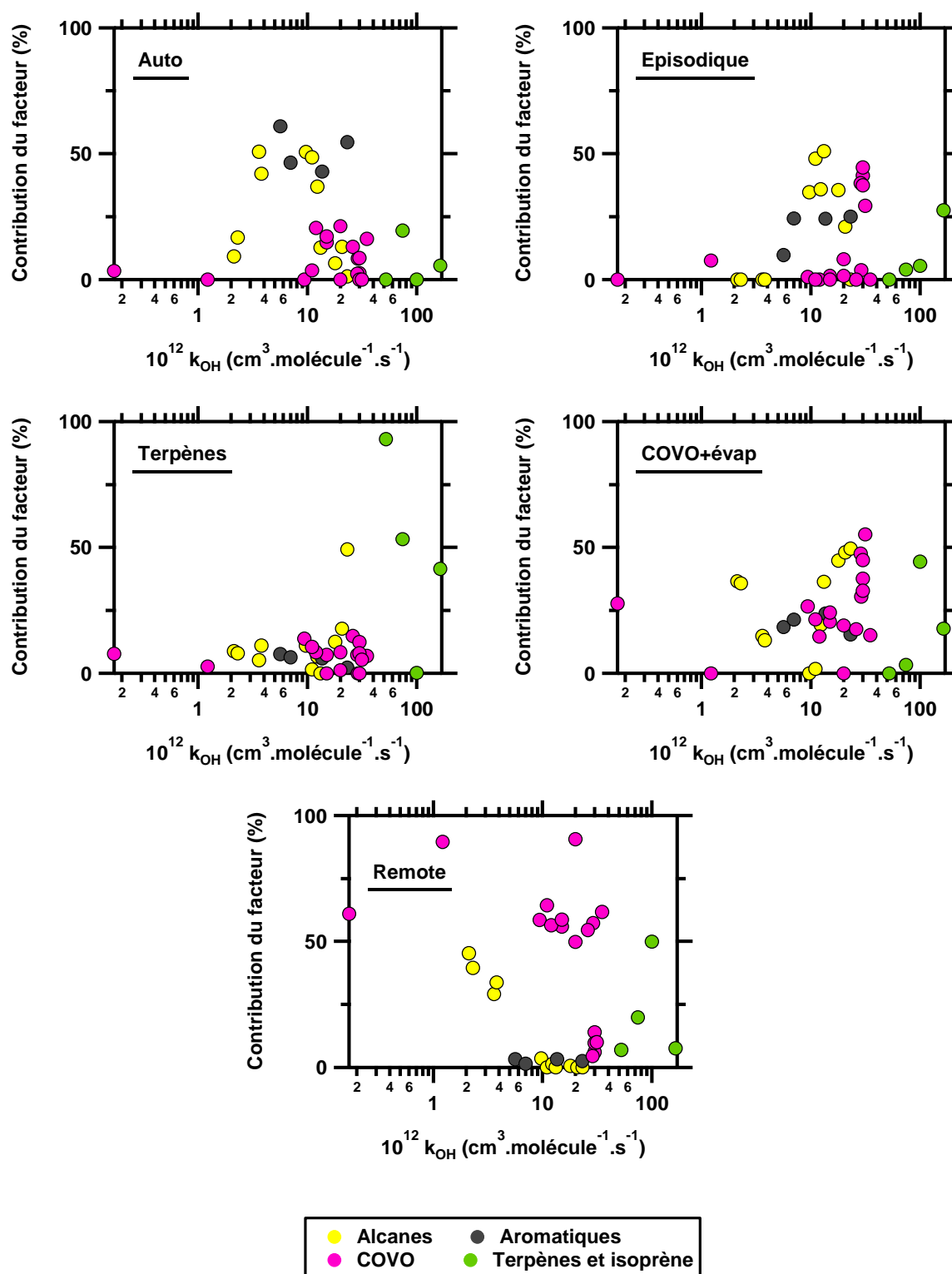


Figure 84 : Contribution relative des facteurs estivaux aux différents COG en fonction de leur constante de vitesse avec OH, k_{OH} (Atkinson and Arey, 2003).

4. Conclusions

L'objectif du chapitre IV a été d'identifier et de quantifier l'importance relative des sources des COG dans l'atmosphère périurbaine de la mégapole parisienne. Le modèle PMF a été appliqué à chacune des bases de données estival et hivernal des composés organiques mesurés au SIRTA lors des campagnes MEGAPOLI. Les jeux de données des COG mesurés lors des campagnes MEGAPOLI été et MEGAPOLI hiver sont respectivement constitués de 36 et 37 composés gazeux. Les n-aldéhydes C₆-C₁₀ ainsi que les alcanes à la volatilité intermédiaire C₁₂-C₁₆ ont ainsi été intégrés et font alors pour la première fois l'objet d'études type sources-récepteur par analyse PMF. Cinq facteurs constituent la solution optimale des analyses PMF des données estivales des COG ; les analyses PMF de la base de données des COG mesurés l'hiver au SIRTA ont abouti à une solution optimale à 7 facteurs. L'influence du déterminant des COG transport et météorologie s'est étendue aux facteurs, la contribution aux COG totaux de certains facteurs étant dépendante de la typologie des masses d'air. En revanche, l'étude de la contribution des facteurs ne présentant pas de dépendance aux constantes de vitesses des COG, le déterminant chimie ne joue pas de rôle prépondérant sur les analyses PMF.

Les analyses PMF des COG mesurés au SIRTA ont mis en évidence la prépondérance de deux profils de source, et ce quelle que soit la saison : un premier facteur associé aux sources lointaines de COG et un autre associé aux COVO et éventuellement aux processus d'évaporation. Ces deux sources contribuent à 74% et à 57% aux COG totaux mesurés respectivement durant les campagnes MEGAPOLI été et MEGAPOLI hiver. Les facteurs associés à des sources anthropiques primaires ne présentent pas les contributions les plus élevées, conséquence de la forte influence des masses d'air de type océanique sur le SIRTA. En revanche, la contribution de ces facteurs anthropiques est plus élevée l'hiver que l'été, avec un facteur "chauffage domestique" qui représente 20% des COG totaux mesurés en hiver. Aucun facteur PMF de la solution estivale n'ayant été associé à des émissions liées au "chauffage domestique", les émissions de COG mesurés au SIRTA présentent donc des variabilités saisonnières importantes comme nous l'avions précédemment supposé (chapitre III, paragraphe 2.2.1). Les analyses PMF ont permis de confirmer l'importance de la source trafic automobile pour les émissions des composés aromatiques comme cela a été mis en évidence au chapitre III (paragraphe 4.2.2.). Mais cette importance est moindre en hiver qu'en été, bien que les teneurs hivernales restent fortement associées aux facteurs représentatifs des différents processus de combustion. Pour ce qui est des alcanes C₉-C₁₆, la contribution du facteur "trafic automobile" l'été, et celle de l'ensemble des facteurs liés aux processus de combustion l'hiver diminuent avec la volatilité des espèces. Si les alcanes volatils C₉-C₁₁ sont plus fortement associés aux facteurs représentatifs de sources anthropiques primaires que les COV-I, ils ne dominent jamais la composition des facteurs. Il n'a donc pas été possible d'identifier un(des) facteur(s) associé(s) uniquement aux émissions liées à l'usage de diesel comme carburant pour les véhicules.

**CHAPITRE V :
RÔLE DES COMPOSÉS ORGANIQUES
GAZEUX DANS LA FORMATION DE
L'AÉROSOL ORGANIQUE
SECONDAIRE DANS LA MÉGAPOLE
PARISIENNE**

Au cours de ce chapitre, l'importance relative des composés organiques gazeux dans la formation d'AOS via la photo-oxydation des composés organiques gazeux (COG) par le radical hydroxyle sera étudiée. Le rôle des COV-I sera plus particulièrement examiné, ces espèces ayant été identifiées comme précurseurs importants de l'aérosol secondaire lors d'études en chambre de simulation (Lim and Ziemann, 2009a). Cette étude s'appuie sur deux approches : l'une dite *a posteriori*, l'autre *a priori*. L'approche *a posteriori* consiste en la détermination du rôle effectif des COG dans la formation de l'AOS déjà formé et mesuré au SIRTAs. Cette approche s'appuie sur deux méthodes : une première méthode (dite intégrée) qui permet de quantifier globalement le rôle respectif des différents précurseurs dans la formation d'AOS à partir du calcul de ratios, une deuxième méthode (dite résolue en temps) qui permet de quantifier le rôle respectif des précurseurs gazeux sur la formation d'AOS en fonction du temps à partir de l'âge photochimique. La seconde approche, l'approche *a priori* revient quant à elle une estimation de la quantité d'AOS que les COG peuvent encore former. La quantité d'AOS formée est estimée pour les différents facteurs PMF des COG déterminés au chapitre IV, ce qui permettra alors d'identifier et de hiérarchiser les sources ou les typologies de source qui contribuent le plus à la formation d'AOS.

1. Quantification *a posteriori* de l'AOS

1.1. Méthode intégrée

La méthode intégrée est adaptée de celle développée par de Gouw et al. (2005; 2008) et consiste en l'estimation de la contribution des COV et COV-I à la formation d'AOS en comparant les quantités d'AOS observées et celles estimées, tout cela par rapport au CO. Il s'agit de quantifier dans un premier temps les sources primaires et secondaires de la MOP mesurée au SIRTAs. Cela passe par (1) la détermination du rapport à l'émission de l'aérosol organique primaire relatif au CO ($\Delta AOP/\Delta CO$) (2) la détermination du rapport de matière organique particulaire totale relatif au CO sur l'ensemble de la campagne ($\Delta MOP/\Delta CO$). Finalement, la part de MOP qui n'est pas primaire est alors considérée comme résultant d'une formation secondaire. Elle correspond au rapport ($\Delta AOS/\Delta CO$)_{observé}, et est estimée telle que décrite par l'équation (52) :

$$\left(\frac{\Delta AOS}{\Delta CO}\right)_{\text{observé}} = \left(\frac{\Delta MOP}{\Delta CO}\right) - \left(\frac{\Delta AOP}{\Delta CO}\right) \quad (52)$$

Le rapport ($\Delta AOS/\Delta CO$)_{estimé} est estimé dans un second temps. Ce rapport correspond à la quantité d'AOS attendue compte tenu des quantités de COV et COV-I émises relatives au CO. Ainsi,

$(\Delta AOS/\Delta CO)_{\text{estimé}}$ est calculé à partir de la somme des produits des rapports à l'émission, relatifs au CO, des espèces gazeuses par leur rendement de formation d'AOS (équation (53)) :

$$\left(\frac{\Delta AOS}{\Delta CO}\right)_{\text{estimé}} = \sum_i ER_i \times Y_{AOS,i} \quad (53)$$

où ER_i est le rapport à l'émission par rapport au CO de l'espèce i et $Y_{AOS,i}$ son rendement de formation d'AOS.

L'équation (53) pour la détermination du rapport $(\Delta AOS/\Delta CO)_{\text{estimé}}$ considère donc le rapport à l'émission d'un COG dans son ensemble : tout ce qui est émis sous forme gazeuse est oxydé et forme de l'AOS. $(\Delta AOS/\Delta CO)_{\text{estimé}}$ est donc une estimation maximale de la quantité d'AOS attendue .

Les deux rapports d'AOS alors déterminés par les équations (52) et (53) sont ensuite comparés

1.2. Méthode résolue dans le temps

La méthode résolue en temps est adaptée des travaux de Sjostedt et al. (2011). Elle consiste en l'estimation des concentrations de composés gazeux qui ont réagi entre leur émission et leur mesure au SIRTA. Pour chaque observation, les pertes de chaque composé gazeux dues à leur oxydation par le radical OH sont estimées, désignées par ΔCOG_i . Le produit de ΔCOG_i avec le rendement de formation d'AOS du composé i permettra alors d'estimer les quantités d'AOS effectivement formées.

Afin de déterminer les concentrations de composés gazeux qui ont réagi, il faut pouvoir décrire les réactions qui ont eu lieu et qui ont conduit à cette perte. Dans le cadre de cette étude, seule l'oxydation par le radical OH est considérée. Les espèces gazeuses sont alors supposées suivre une réaction de pseudo-premier ordre qui peut être décrite par l'équation (54) :

$$-\frac{d[COG_i]}{dt} = k_{COV_i} [COG_i][OH] \quad (54)$$

avec k_{COV_i} la constante de vitesse du COG_i avec le radical OH ($\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), $[OH]$ la concentration en radicaux hydroxyles ($\text{molecule}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$), et $[COG_i]$ la concentration du COG_i . La concentration initiale du COG_i , $[COG_i]_{t=0}$, peut être obtenue à partir de l'équation (55), qui est dérivée de l'équation (54) :

$$[COG_i]_{t=0} = [COG_i]_{SIRTA,t} \times (e^{k_{COG_i} \times [OH] \times \Delta t}) \quad (55)$$

où $[COG_i]_{SIRTA,t}$ est la concentration en COG_i mesurée au SIRTA (ppt) et Δt le temps écoulé entre l'émission et la mesure au SIRTA du COG_i . Finalement, les quantités de COG_i ayant réagi, $\Delta[COG_i]$, peuvent être estimées à partir de l'équation (57) :

$$\Delta[COG_i] = [COG_i]_{t=0} - [COG_i]_{SIRTA,t} \quad (56)$$

$$\Delta[COG_i] = [COG_i]_{SIRTA,t} \times \left(e^{(k_{COG_i} \times [OH] \times \Delta t)} - 1 \right) \quad (57)$$

Pour un prélèvement donné, la quantité d'AOS formée par cette quantité de COV ou COV-I ayant réagi est alors obtenue en multipliant le résultat de l'équation (57) par $Y_{AOS,i}$, le rendement de formation d'AOS du COG_i . Pour un prélèvement donné, une estimation de la quantité d'AOS totale peut alors être obtenue en appliquant l'équation (58) :

$$AOS_{estimé} = \sum_i \Delta COG_i \times Y_{AOS,i} \quad (58)$$

La série temporelle de l'AOS estimée peut alors être construite, la concentration massique de l'AOS étant ainsi estimée pour chaque prélèvement.

1.3 Données d'entrée et hypothèses de travail

Les deux approches choisies pour quantifier la masse d'AOS résultant de la photo-oxydation des espèces gazeuses reposent sur les rendements de formation d'AOS et sur les rapports à l'émission entre espèces. Mais un certain nombre d'hypothèses entourent ces données utilisées dans les deux approches.

1.3.1. Les rendements de formation d'AOS

Déterminé au moyen de mesures en chambre de simulation, le rendement de formation d'AOS n'est pas seulement caractéristique d'une espèce précurseur, il est également particulier aux conditions dans lesquelles la formation d'AOS a lieu, qu'il s'agisse de paramètres physiques, tels que la température ou l'humidité relative du milieu réactionnel (Takekawa et al., 2003), ou encore chimiques

comme l'acidité des particules (Cao and Jang, 2007). Souvent étudiée, la concentration en NO_x dans le milieu réactionnel est l'un des paramètres influençant fortement la valeur des rendements Y (Song et al., 2005; Hallquist et al., 2009). Le tableau 23 présente ainsi les rendements de formation d'AOS de différents composés aromatiques obtenus selon la concentration en NO_x (Ng et al., 2007a, 2007b). Il peut être ainsi observé des rendements bien différents d'un système à l'autre : un milieu pauvre en NO_x conduit à des rendements jusqu'à 4 fois plus importants que ceux obtenus en un milieu riche en NO_x. La formation d'espèces secondaires plus volatiles dans un milieu riche en NO_x que dans un milieu pauvre en oxydes d'azote explique ces différences (Ng et al., 2007a; Bahreini et al., 2009). Dans le cadre de ces réactions en chambre, un milieu sera considéré comme pauvre en NO_x lorsque la concentration de ces derniers est inférieure à 1 ppb et riche en NO_x lorsqu'elle sera de l'ordre de la centaine de ppb (Song et al., 2005; Ng et al., 2007b). Lors de la campagne MEGAPOLI estivale, au SIRTÀ, la concentration moyenne en NO_x est de 7 ppb. Il apparaît donc plus juste de considérer les rendements Y déterminés pour de faibles concentrations de NO_x, la concentration en oxyde d'azote au SIRTÀ se rapprochant plus du ppb que de la centaine de ppb. Cependant, sur l'ensemble des espèces de la base de données estivale, seuls l' α -pinène ainsi que le toluène et la m-xylène ont vu leur rendement Y déterminé en milieu pauvre en NO_x par Ng et al. (2007a, 2007b). En ce qui concerne les composés aromatiques, dix ans avant les travaux de Ng et al. (2007b), alors que l'influence de la concentration en NO_x sur les rendements de formation d'AOS n'était pas encore sujette à discussion, Odum et al. (1997) avaient identifié des rendements de formation identiques pour l'éthylbenzène et le toluène. Considérant cette observation, le rendement de formation de l'éthylbenzène est ici pris égal à celui du toluène déterminé pour de faibles concentrations en NO_x par Ng et al. (2007b). Pour ces mêmes raisons, le rendement Y du m-xylène est considéré comme étant celui des m,p-xylènes et est appliqué à l'o-xylène.

Tableau 23 : Rendements de formation d'AOS, Y, de composés aromatiques en fonction de la concentration en NO_x du milieu réactionnel

	Y ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppb}_{\text{cov}}^{-1}$) :		Références
	Milieu pauvre en NO _x (< 1 ppb)	Milieu riche en NO _x (100 ppb)	
Toluène	1,15	0,28	Ng et al. (2007b)
m-Xylène	1,58	0,40	Ng et al. (2007b)
Benzène	1,18	0,90	Ng et al. (2007b)
α-pinène	2,34	0,61	Ng et al. (2007a)

Pour ce qui est des alcanes, aucune étude n'a été menée pour déterminer leur rendement de formation en milieu faiblement concentré en NO_x . Pour les alcanes C_9 - C_{16} , les rendements les plus récents sont ceux déterminés pour de fortes concentrations en NO_x (Jordan et al., 2008; Lim and Ziemann, 2009a; Presto et al., 2009; Tkacik et al., 2012). Parce que leurs travaux sont des plus récents et qu'ils renseignent l'ensemble des alcanes C_9 à C_{16} , ce sont les rendements de formation d'AOS déterminés par Lim et Ziemann (2009a) qui sont ici considérés dans le cadre de cette étude.

Enfin, les alcanes C_4 - C_6 sont si volatils que la formation d'AOS engendrée par leur réaction est très peu étudiée. Les seules données relatives à leur rendement de formation d'AOS datent d'il y a plus de 20 ans : lorsqu'ils ont répertorié les rendements Y de différents COV déterminés en 1989 soit au cours de mesures en chambre de simulation soit par estimation, Seinfeld et Pandis attribuaient alors des rendements nuls à ces espèces (1998).

Au-delà de la concentration en NO_x du milieu réactionnel, un autre problème lié à la méthode de détermination des rendements a tout récemment été soulevé : il s'agit de la concentration massique totale d'aérosol organique C_{OA} . En effet, lors de la détermination des rendements, les concentrations de C_{OA} dans les chambres de simulation sont très élevées, atteignant parfois quelques centaines voire milliers de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Ng et al., 2007b; Lim and Ziemann, 2009a). Ces concentrations massiques sont grandement supérieures à celles rencontrées en atmosphère réelle, où elles sont plutôt de l'ordre de la dizaine de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ notamment dans la mégapole parisienne (tableau 15). Or, de la concentration C_{OA} dépend la valeur du rendement Y : plus C_{OA} est importante, plus Y est élevé, et inversement (Hildebrandt et al., 2009; Presto et al., 2009; Aumont et al., 2012; Tkacik et al., 2012). D'après les travaux d'Aumont et al. (2012), les rendements Y des alcanes linéaires C_{12} - C_{16} sont 1,3 à 3 fois plus élevés pour $\text{C}_{\text{OA}}=10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ que pour $\text{C}_{\text{OA}}=10^1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Compte tenu de cette dépendance, et malgré l'attention portée au choix des rendements Y en fonction de la concentration en NO_x du milieu réactionnel, l'utilisation de ces Y induirait donc une surestimation des quantités d'aérosol formées.

Finalement, les rendements de formation d'AOS des composés organiques ont été produits dans des conditions de laboratoire différentes avec des effets antagonistes (sur- ou sous-estimation du rendement). Cependant, l'estimation globale de l'AOS à partir des rendements de formation pourra être considérée comme systématiquement surestimée sur la base du C_{OA} . Les contributions individuelles des COV-I, produites en milieu riche en NO_x , devront être analysées, quant à elles, comme une valeur limite basse, notamment par rapport aux composés aromatiques.

1.3.2. Les rapports à l'émission relatifs au CO

Les rapports à l'émission d'espèces constituent le deuxième terme à considérer dans l'approche intégrée. Parce que l'analyse comparative des ratios saisonniers d'espèces entre le SIRTA et le LHVP a permis de mettre en évidence des sources d'émissions des composés aromatiques et des alcanes de composition identique aux deux sites (chapitre III), notamment, il a été choisi d'utiliser leurs rapports à l'émission déterminés à partir du site urbain de fond du LHVP et de l'avion de recherche ATR-42 par Borbon et al. (2013). L'utilisation de ces rapports à l'émission pour les données du SIRTA est par ailleurs confortée par leur représentativité des centres urbains, Borbon et al. (2013) ayant montré l'équivalence de ces rapports pour les villes d'Europe et d'Amérique du Nord dans la limite des incertitudes de mesure. Borbon et al. (2013) ont ainsi renseigné les rapports à l'émission par rapport au CO, notamment, des composés aromatiques, des alcanes en C₄-C₆ et en C₉-C₁₀, à partir des mesures menées lors de la campagne MEGAPOLI été. Bien que n'ayant pas été mesurés au SIRTA durant la campagne MEGAPOLI été, le benzène ainsi que les isomères du triméthylbenzène sont pris en compte au cours de cette approche, leurs rapports à l'émission ayant également été déterminés au LHVP (Borbon et al., 2013). Notons que, comme pour les autres composés aromatiques, la valeur de leur rendement est obtenue à partir des études d'Odum et al. (1997), Ng et al. (2007b) et le cas échéant Seinfeld et Pandis (1998).

Les alcanes linéaires ayant plus de 10 atomes de carbone n'ayant pas été mesurés au LHVP, nous avons choisi de déterminer leurs rapports à l'émission à la fois à partir des données de Borbon et al. (2013) et des rapports obtenus à l'échappement automobile grâce aux mesures de Fontaine (2000), déterminés au chapitre III. Ainsi, pour un COG donné, son rapport à l'émission par rapport au CO est obtenu en appliquant l'équation (59) :

$$\frac{COG_i}{CO} = \left(\frac{COG_i}{nonane} \right)_{Fontaine} \times \left(\frac{Nonane}{CO} \right)_{Borbon} \quad (59)$$

Avec $\frac{COG_i}{CO}$ le rapport à l'émission par rapport à CO du COG i, $\left(\frac{COG_i}{nonane} \right)_{Fontaine}$ le rapport à l'émission par rapport au nonane du COG i déterminés à partir des travaux de Fontaine (2000), et $\left(\frac{nonane}{CO} \right)_{Borbon}$ le rapport à l'émission par rapport au CO du nonane déterminé par Borbon et al. (2013).

1.3.3. Normalisation par un traceur passif

La méthode résolue dans le temps repose sur le principe de conservation du volume de la masse d'air. Entre l'émission des composés gazeux et leur mesure au SIRTA, il est non seulement considéré que la masse d'air n'est aucunement soumise à des effets de dilution. Les effets de dilution sont cependant bien présents. Pour pouvoir s'en affranchir, il faudrait étudier l'évolution non pas des concentrations des espèces gazeuses, mais celle du ratio de ces espèces par rapport à un traceur inerte, auquel un niveau de fond doit être retranché ; la quantité initiale déterminée par l'équation (55) serait alors assimilée à un rapport à l'émission (De Gouw et al., 2009). L'acétylène et le monoxyde de carbone sont les deux traceurs passifs le plus souvent utilisés pour ce procédé dit de normalisation. Mais alors que le premier n'était pas mesuré au SIRTA durant les campagnes MEGAPOLI, les concentrations du second l'été n'étaient pas suffisamment élevées pour normaliser les concentrations (chapitre III). En effet, le CO estival présente des concentrations très proches de celles observées en des sites de fond européens primaires (Balzani Lööv et al., 2008). La normalisation des concentrations de COV et COV-I serait alors grandement dépendante de la valeur du niveau de fond. Les concentrations des espèces gazeuses normées par un traceur passif ou non, cette approche suppose qu'aucun ajout de COV ou COV-I ne se produit dans une même masse d'air depuis son enrichissement au site d'émission jusqu'à la mesure au SIRTA, ce qui est décrit par de Gouw et al. (2009) comme une autre hypothèse évidemment réductrice. En conclusion, bien que les concentrations des espèces gazeuses ne puissent être normalisées par un traceur passif, en appliquant la méthode résolue dans le temps nous supposons que la dilution affecte de la même manière l'ensemble des composés organiques, gazeux et particulaires. Nous considérons par ailleurs qu'aucun enrichissement en COG n'a lieu jusqu'au site du SIRTA.

Le dernier postulat associé à cette méthode concerne l'AOS et sa formation, puisqu'il est considéré que celle-ci se produit instantanément après la réaction d'oxydation des COV et COV-I et qu'aucune déposition sèche n'entraîne la perte d'une quantité de l'AOS estimée (Sjostedt et al., 2011).

1.3.4. Détermination du temps de réaction Δt

La méthode résolue en temps repose sur la quantité de composé ayant réagi entre son émission et sa mesure au SIRTA. D'après l'équation (57), l'estimation des concentrations initiales doit passer par celle de Δt , qui est le temps durant lequel les espèces gazeuses sont soumises aux processus de photochimie induits par le radical OH. Pour un COG donné, Δt peut être déterminé soit (i) à partir de l'âge photochimique sur la base de l'équation 6 soit (ii) à partir du bilan de matière de ses produits d'oxydation.

- Δt à partir de l'âge photochimique

L'âge photochimique est obtenu à partir du rapport de deux composés, COV_1 et COV_2 , qui sont émis par des sources communes et qui présentent des réactivités différentes vis-à-vis du radical OH (Nelson and Quigley, 1983; Roberts et al., 1984; Parrish et al., 1998; Monod et al., 2001; Warneke et al., 2007). Dès lors, les deux composés sont généralement des espèces aromatiques de sources communes connues et dont l'étendue de la réactivité couvre un ordre de grandeur (annexe 10). L'âge photochimique, qui décrit la variation temporelle du rapport de deux COV qui réagissent différemment au radical hydroxyle, peut être décrit par l'équation (60) (De Gouw et al., 2005; Warneke et al., 2007) :

$$\Delta t = \frac{1}{[OH](k_{COV_1} - k_{COV_2})} \times \left[\ln \frac{[COV_1]}{[COV_2]} \Bigg|_{t=0} - \ln \frac{[COV_1]}{[COV_2]} \Bigg|_t \right] \quad (60)$$

avec k_{COV_i} la constante de vitesse de la réaction du COV_i avec le radical OH, les rapports $[COV_1]/[COV_2]_{t=0}$ et $[COV_1]/[COV_2]_t$ étant les rapports des COV déterminés respectivement lors de leur émission et de leur mesure.

Au cours de cette étude, les deux espèces utilisées pour la détermination de l'âge photochimique, ou Δt , sont l'éthylbenzène et les m,p-xylènes : des sources d'émission identiques à ces deux espèces ont précédemment été identifiées (chapitres III et IV) et leurs constantes de vitesse avec OH sont suffisamment différentes, un facteur 3 les séparant (annexe 10). Les conditions nécessaires pour la détermination de l'âge photochimique étant remplies par ces deux espèces, il faut à présent déterminer leur rapport à l'émission. L'étude de la variabilité spatio-temporelle de ce rapport (chapitre III) ayant mis en évidence des sources d'émissions communes et de même intensité l'hiver au SIRTA et au LHVP, ainsi qu'une influence certaine de la chimie sur les données du SIRTA l'été (figure 47), le rapport à l'émission estival du LHVP, d'une valeur de 3,77 (ppt/ppt) est alors utilisé. Ainsi, l'équation (60) devient l'équation (61) :

$$\Delta t = \frac{1}{[OH](k_{m,p\text{-xylènes}} - k_{\text{éthylbenzène}})} \times \left[\ln \frac{[m,p\text{-xylènes}]}{[\text{éthylbenzène}]} \Bigg|_{LHVP,t=0} - \ln \frac{[m,p\text{-xylènes}]}{[\text{éthylbenzène}]} \Bigg|_{SIRTA,t} \right] \quad (61)$$

$k_{m,p\text{-xylènes}}$ et $k_{\text{éthylbenzène}}$ étant les constantes de vitesse de OH avec respectivement les m,p-xylènes et l'éthylbenzène (annexe 10), $[m,p\text{-xylènes}]/[\text{éthylbenzène}]|_{t=0}$ le rapport à l'émission et $[m,p\text{-xylènes}]/[\text{éthylbenzène}]|_t$ le rapport des deux espèces mesurées au temps t au SIRTA et enfin [OH] la concentration en radical hydroxyle. En considérant la même valeur de $1,6 \cdot 10^6$ molécule.cm⁻³ pour [OH] (Michoud et al., 2012), l'âge photochimique caractérisant les masses d'air arrivant au SIRTA varie entre 0,9h et 16,3h. Ces valeurs d'âge photochimique sont très faibles pour un site périurbain. Warneke et al. (2007) ont déterminé pour les masses d'air arrivant en un site périurbain de Nouvelle-Angleterre (États-Unis). L'âge photochimique des masses d'air arrivant sur le site, en provenance de New-York ou de Boston, pouvait s'élever jusqu'à 150h (Warneke et al., 2007).

Une limitation au calcul de l'âge photochimique est la surestimation des concentrations initiales pour les composés organiques de réactivité supérieures à celles des m,p-xylènes et de l'éthylbenzène. En effet, le risque est de calculer de façon exponentielle des concentrations initiales à partir des concentrations mesurées ayant déjà atteint l'état quasi-stationnaire. Il faut alors s'assurer que ce n'est pas le cas des différentes espèces. La figure 85 illustre la décroissance exponentielle en fonction de temps des concentrations des composés mesurés les plus et moins réactifs, à savoir le toluène et l'hexadécane, soumis à une oxydation par le radical OH. Les concentrations plus faibles relevées pour l'hexadécane et le toluène sont respectivement de 10 ppt et 50 ppt ; les concentrations initiales de ces COG sont donc supérieures à ces teneurs. Néanmoins, nous décidons d'étudier la décroissance exponentielle de ces deux COG pour des concentrations initiales de 10 ppt et 50 ppt ; si l'état quasi stationnaire n'est pas atteint pour de telles concentrations initiales, alors il ne sera pas atteint pour des teneurs initiales plus élevées. La concentration de OH est quant à elle prise égale à la concentration journalière moyenne, soit $1,6 \cdot 10^6$ molécule.cm⁻³ (Michoud et al., 2012). Finalement, aucun composé, quelle que soit sa concentration initiale, n'atteint l'état quasi-stationnaire pour des âges photochimiques compris entre 0h et 16,3h. Par conséquent, les concentrations initiales des composés aromatiques et des alcanes volatils et à volatilité intermédiaire ne seront pas surestimées.

Finalement, en combinant les équations (57) et (61), les quantités de COV ou COV-I anthropiques primaires ayant réagi peuvent être estimées grâce à l'équation (62) :

$$\Delta t = \frac{1}{[OH](k_{m,p\text{-xylènes}} - k_{\text{éthylbenzène}})} \times \left[\ln \frac{[m,p\text{-xylènes}]}{[\text{éthylbenzène}]} \Big|_{LHVP,t=0} - \ln \frac{[m,p\text{-xylènes}]}{[\text{éthylbenzène}]} \Big|_{SIRTA,t} \right] \quad (62)$$

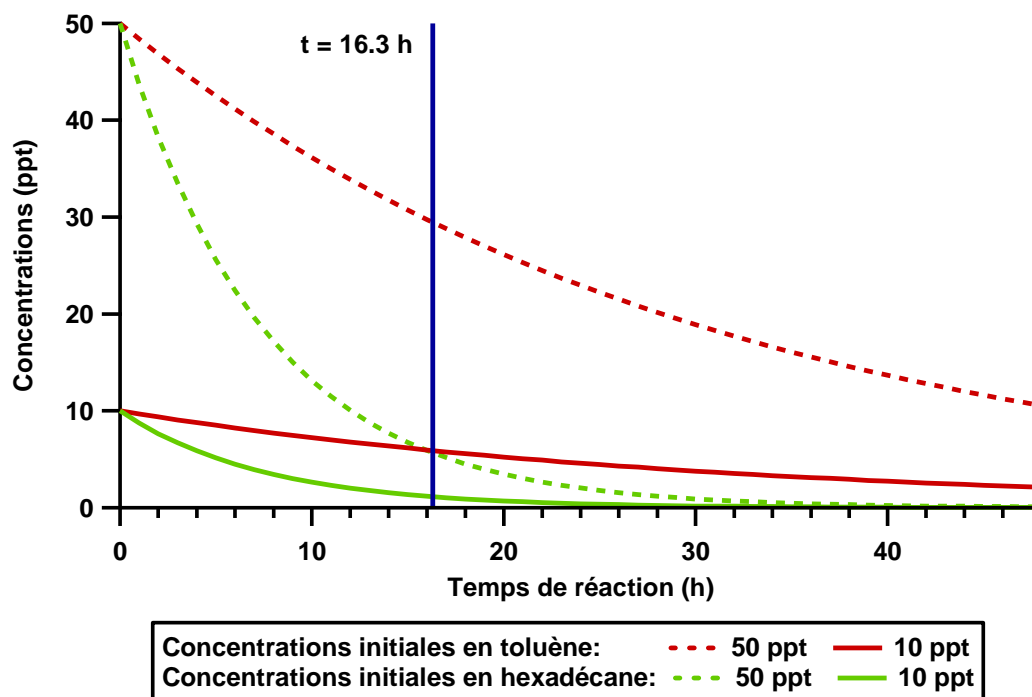
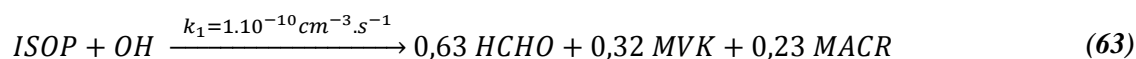


Figure 85 : Évolution temporelle des concentrations du toluène et de l'hexadécane soumis à une réaction d'oxydation de premier ordre par le radical OH. L'âge photochimique maximum des masses d'air arrivant au SIRTA est repéré par la droite verticale

- Détermination de Δt à partir du bilan de matière

Une condition au calcul de Δt à partir du bilan de matière est que ses produits d'oxydation aient été mesurés et que leurs coefficients stœchiométriques soient connus. De toutes les espèces renseignées au SIRTA, seul l'isoprène est dans ce cas, ses principaux produits d'oxydation, le formaldéhyde (HCHO), la MACR et la MVK, ayant également été renseignés au cours de la campagne MEGAPOLI. Dès lors, Δt et donc la quantité initiale d'isoprène émise sont obtenus en considérant l'équation bilan de l'oxydation de l'isoprène établie à l'équation (63) (Liu et al., 2009) :



où k_1 est la constante de vitesse de la réaction d'oxydation.

Une fois formés à partir de cette réaction, les produits MACR et MVK sont eux-mêmes oxydés par le radical OH selon les équations (64) et (65) :



Avec k_2 et k_3 les constantes de vitesses de l'oxydation par OH de la MACR et de la MVK respectivement.

Dès lors, en considérant les équations (63), (64) et (65), Δt peut être déterminé par les équations (66) et (67) :

$$\frac{[MACR]_{SIRTA,t}}{[ISOP]_{SIRTA,t}} = \frac{0,23 k_1}{(k_2 - k_1)} (1 - e^{(k_2 - k_1)[OH]\Delta t}) \quad (66)$$

$$\frac{[MVK]_{SIRTA,t}}{[ISOP]_{SIRTA,t}} = \frac{0,32 k_1}{(k_3 - k_1)} (1 - e^{(k_2 - k_3)[OH]\Delta t}) \quad (67)$$

où $[MACR]_{SIRTA,t}$, $[MVK]_{SIRTA,t}$ et $[ISOP]_{SIRTA,t}$ sont respectivement les concentrations mesurées au SIRTE de la MACR, de la MVK et de l'isoprène, et $[OH]$ la concentration moyenne journalière du radical hydroxyle au SIRTA. D'après Michoud et al.(2012), $[OH]$ est égale à $1,6 \cdot 10^6$ molécule. cm^{-3} durant la campagne MEGAPOLI été.

Une fois Δt déterminé, il peut alors être utilisé dans l'équation (55) pour déduire la concentration initiale en isoprène, $[ISOP]_{t=0}$, ou alors directement dans l'équation (57) pour connaître la quantité d'isoprène ayant réagi, $\Delta[ISOP]$.

1.3.5. Prise en compte des composés d'origine biogénique

L'utilisation de CO comme traceur inerte restreint les espèces considérées dans l'approche intégrée aux seules espèces anthropiques primaires, à savoir les composés aromatiques et alcanes de toute volatilité. Les composés biogéniques présentent des sources différentes de celles du CO, l'évolution de leurs concentrations ne peut donc pas être décrite par rapport à ce traceur. L'approche résolue dans le temps considère elle aussi principalement les mêmes composés anthropiques primaires ; l'isoprène est la seule espèce biogénique pour laquelle les quantités d'AOS formées peuvent être estimées par cette seconde approche rendu possible par le bilan de matière de ses produits d'oxydation. Finalement, les terpènes qui ont été mesurés au SIRTA sont écartés de ces estimations, alors qu'ils sont reconnus pour être d'excellents précurseurs d'AOS. En effet, dans un milieu riche en

NO_x, pour une oxydation par le radical OH, le rendement de formation d'AOS de l'α-pinène sera semblable à celui du dodécane ($Y_{\alpha\text{-pinène}}=2,34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}_{\text{cov}}^{-1}$; $Y_{\text{dodécane}}=2,42 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}_{\text{cov}}^{-1}$), celui du limonène à celui du tridécane; ($Y_{\text{limonène}}=3,28 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}_{\text{cov}}^{-1}$; $Y_{\text{tridécane}}= 3,30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}_{\text{cov}}^{-1}$) (Lee et al., 2006a; Ng et al., 2007a; Lim and Ziemann, 2009a). D'ailleurs, ces espèces biogéniques ne présentent pas des rendements de formation d'AOS élevés uniquement pour leur réaction avec OH ; leur chimie nocturne initiée par le radical nitrate constitue également une source significative d'AOS (Fry et al., 2009, 2011), tout comme leur ozonolyse (Griffin et al., 1999). La non-prise en compte de ces composés terpéniques peut alors conduire à une sous-estimation par les deux approches des quantités d'AOS formées.

1.4. Résultats

1.4.1. Méthode intégrée

- Quantification de l'AOS formé au SIRTA : $(\Delta\text{AOS}/\Delta\text{CO})_{\text{observé}}$

Les rapports $(\Delta\text{AOP}/\Delta\text{CO})$ et $(\Delta\text{MOP}/\Delta\text{CO})$ doivent être d'abord déterminés au cours d'une première étape pour estimer le rapport $(\Delta\text{AOS}/\Delta\text{CO})_{\text{observé}}$. Le rapport à l'émission de l'aérosol organique primaire, $(\Delta\text{AOP}/\Delta\text{CO})$ est obtenu à partir de l'analyse de corrélation de la somme de l'ensemble des facteurs primaires de la fraction organique identifiés par analyse PMF par rapport au CO (Zhang et al., 2005b; Lanz et al., 2007). La figure 86 représente ainsi le facteur PMF HOA (Freutel et al., 2013) en fonction des teneurs en CO, qui ont tous deux été observés au SIRTA. HOA et CO ainsi représentés, le rapport de la fraction primaire par rapport à CO ($\Delta\text{AOP}_{\text{HOA}}/\Delta\text{CO}$) n'est autre que la valeur de la pente de la droite de régression linéaire ($r^2=0,56$), et alors trouvé égal à :

$$\left(\frac{\Delta\text{AOP}_{\text{HOA}}}{\Delta\text{CO}}\right) = (28,8 \pm 1,1) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$$

Cette figure laisse également apparaître, sous forme de faisceau, les valeurs minimale et maximale de ce même rapport observées durant des campagnes estivales en d'autres sites urbains (Zhang et al., 2005b; Takegawa et al., 2006). Le rapport observé au SIRTA est grandement supérieure aux différentes valeurs disponibles dans la littérature, qu'elles aient été déterminées en Amérique (Pittsburgh, États-Unis : $4,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$ ou Nouvelle-Angleterre, États-Unis : $9,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$) (Zhang et al., 2005b; de Gouw et al., 2008), en Europe (Zurich, Suisse : $10,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$) (Lanz et al., 2007), ou encore en Asie (Tokyo, Japon : $13,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$) (Takegawa et al., 2006). Le rapport à l'émission de la matière organique particulaire primaire caractéristique du SIRTA est même deux fois plus élevé que celui observé à Tokyo, rapport le plus important reporté jusqu'ici (Takegawa

et al., 2006). Abordée au chapitre III, l'utilisation de diesel pour les véhicules particuliers est importante en France, 75% des véhicules particuliers roulent au diesel (chapitre III, paragraphe 4.1) (CCFA, 2011). Cette particularité française peut être à l'origine du rapport élevé HOA/CO, un véhicule diesel émettant 13 fois plus d'AOP qu'un véhicule essence pour une même quantité de carburant utilisé (Bahreini et al., 2012b). Si le rapport HOA/CO du SIRTA apparaît également deux fois plus élevé que celui déterminé à partir des observations de la MOP au LHVP durant la campagne MEGAPOLI été, le rapport au site urbain du LHVP représente la limite haute des rapports reportés dans d'autres environnements urbains. Ces constats suggèrent donc l'effet des motorisations diesel sur le rapport HOA/CO à Paris.

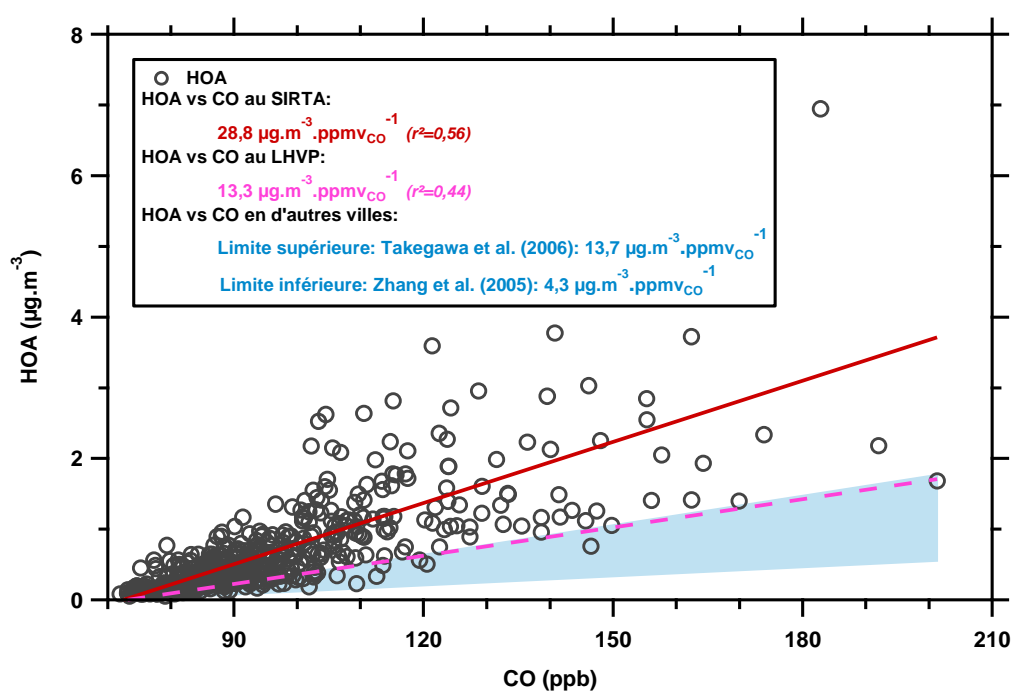


Figure 86 : Corrélation entre le facteur PMF HOA et les teneurs en CO observés au SIRTA. Les corrélations observées en d'autres sites, dont le LHVP, sont également reportées (Zhang et al., 2005b; Takegawa et al., 2006).

Le rapport à l'émission ($\Delta\text{AOP}_{\text{HOA}}/\Delta\text{CO}$), caractérisant la matière organique particulaire primaire au SIRTA, ainsi défini, il s'agit à présent de déterminer le rapport ($\Delta\text{MOP}/\Delta\text{CO}$). Là encore, la détermination s'appuie sur une analyse de régression, celle de la MOP en fonction du CO telle qu'illustrée sur la figure 87. Afin de déterminer la part d'aérosol imputable à une formation secondaire, un code couleur traduisant le degré d'oxydation de la masse d'air à partir du rapport ozone/CO est appliqué. Parce qu'aucune ambiguïté n'est possible quant à l'origine strictement secondaire de l'ozone, et primaire du CO, principalement, les variations de ce rapport traduisent le

degré de vieillissement de la masse d'air. Un rapport élevé (ozone élevé vs. CO faible) est signe d'un vieillissement avancé correspondant à une masse d'air âgée et favorable à la formation secondaire de la MOP. À l'inverse, un rapport faible (ozone faible vs CO élevé) traduit un degré de vieillissement moindre correspondant à une masse d'air jeune ; la MOP aura principalement une origine primaire. La distribution des points entre la MOP et le CO (figure 87) laisse apparaître une dépendance avec le degré de vieillissement : les données associées à un faible rapport O₃/CO se trouvant sur la partie haute du nuage de points alors que les données associées à un faible rapport O₃/CO se trouvent sur la partie basse. Lorsqu'il est reporté sur la figure 87, le rapport ($\Delta AOP_{HOA}/\Delta CO$) précédemment déterminé correspond à la limite inférieure du degré de vieillissement et conforte sa détermination à partir du facteur PMF HOA décrit précédemment. Des études précédentes ont d'ailleurs utilisé la connaissance de l'âge photochimique pour déduire ($\Delta AOP_{HOA}/\Delta CO$) pour un âge photochimique proche de zéro (De Gouw et al., 2005; de Gouw et al., 2008; Takegawa et al., 2006), Finalement, afin de déterminer le rapport moyen de matière organique particulaire totale sur l'ensemble de la campagne ($\Delta MOP/\Delta CO$), une droite de régression est tracée entre la MOP et le CO pour les valeurs présentant un rapport O₃/CO supérieur à 0,5 (ppb/ppb) ; un gain en MOP maximal est alors considéré. Le rapport ($\Delta MOP/\Delta CO$) s'élève alors à :

$$\left(\frac{\Delta MOP}{\Delta CO}\right) = (109,2 \pm 9,1) \mu g \cdot m^{-3} \cdot ppmv_{CO}^{-1}$$

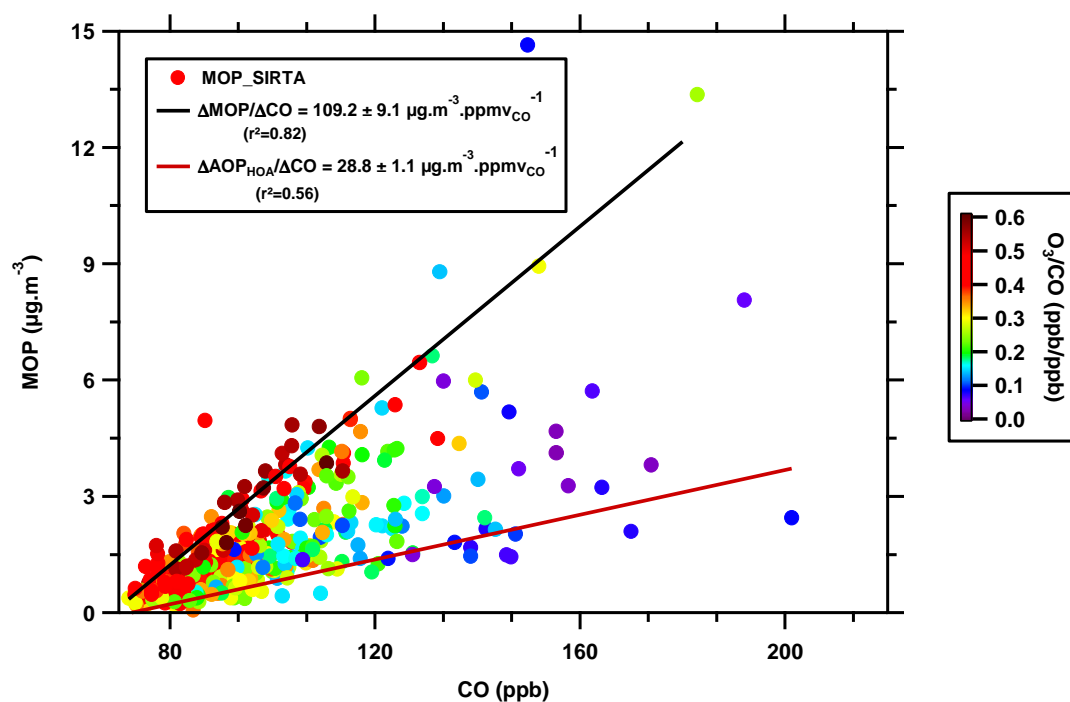


Figure 87 : Distribution des concentrations de la Matière Organique Particulaire (MOP) en fonction des concentrations en CO au SIRTA durant la campagne MEGAPOLI été et selon le rapport O₃/CO.

Maintenant que les rapports ($\Delta AOP/\Delta CO$) et ($\Delta MOP/\Delta CO$) sont déterminés, la quantité d'aérosol organique secondaire relative au CO observée au SIRTA peut être quantifiée. L'équation (52) est appliquée. La valeur du rapport ($\Delta AOS/\Delta CO$)_{observé} est donc de :

$$\left(\frac{\Delta AOS}{\Delta CO}\right)_{\text{observé}} = 109,2 - 28,8 = 80,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$$

Ce sont donc $80,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$ d'AOS qui sont observés au SIRTA, valeur à comparer avec la quantité d'AOS attendue suite à l'oxydation des COV et COV-I mesurés au SIRTA.

- Quantification de l'AOS formé à partir des précurseurs gazeux, COV et COV-I :
($\Delta AOS/\Delta CO$)_{estimé}

En appliquant l'équation (53), équation qui met en jeu les rendements de formation d'AOS Y et les rapports à l'émission par rapport au CO des espèces gazeuses, la quantité maximale d'AOS formée à partir des espèces gazeuses mesurées, ($\Delta AOS/\Delta CO$)_{estimé}, peut être déterminée. Comme cela a été discuté au paragraphe 1.3.1. de ce chapitre, rappelons que les rendements Y utilisés ici sont ceux déterminés par Seinfeld et Pandis (1998) pour les alcanes C₄-C₆ mais aussi pour le 1,2,3-triméthylbenzène, ceux déterminés par Ng et al (2007b) pour les composés aromatiques, et Lim and Ziemann (2009a) pour les alcanes linéaires C₉-C₁₆. Pour ce qui est des rapports à l'émission, ils correspondent à ceux déterminés par Borbon et al. (2013) pour les espèces aromatiques et les alcanes possédant jusqu'à 10 atomes de carbone. Au-delà, pour un COV donné, le rapport à l'émission est obtenu en multipliant celui du nonane par rapport à CO déterminé au LHVP (Borbon et al., 2013) et le rapport à l'émission du COV donné par rapport au nonane calculé à partir des mesures à l'échappement (Fontaine, 2000). L'ensemble des rendements et des rapports à l'émission ici utilisés sont présentés à l'annexe 11. Finalement, à partir de l'équation (53), le rapport ($\Delta AOS/\Delta CO$)_{estimé} est égal à :

$$\left(\frac{\Delta AOS}{\Delta CO}\right)_{\text{estimé}} = 36,0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$$

- Bilan des sources de l'AOS

Sur le gain d'aérosol attribué à la fraction secondaire et qui a été estimé à $80,4 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$, $36,0 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$ seraient issus de la réaction des COV mesurés au SIRTA, c'est-à-dire 44,8%. La

figure 88 représente la distribution de la matière organique particulaire : les quantités d'aérosol organique primaire et secondaire sont reportées, correspondant aux résultats des observations et des estimations. D'après les estimations, $28,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$ seraient le résultat de l'oxydation des COV anthropiques (composés aromatiques, alcanes $\text{C}_4\text{-C}_6$ et $\text{C}_9\text{-C}_{11}$), ce qui représente finalement, 35,6% de l'AOS observé au SIRTA. Rappelons que cette valeur est la limite haute de la contribution compte tenu de l'hypothèse d'une oxydation totale (paragraphe 1.1.) et de la faible concentration en C_{OA} comparativement aux conditions en chambre pour l'obtention des rendements (paragraphe 1.3.1). Cette valeur est en accord avec les observations de de Gouw et al. (2008) qui expliquaient 37% de l'AOS mesuré en Nouvelle-Angleterre (États-Unis), à partir de COV anthropiques seulement. En ce qui concerne les COV-I, leur contribution maximale serait importante, s'élevant à $7,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$ de l'AOS observé au SIRTA. Du dodécane à l'héxadécane, ce sont cinq espèces qui seraient responsables de près du dixième (9,2%) de la production d'AOS en zone périurbaine de l'agglomération parisienne.

La figure 89 représente les rapports à l'émission et les rendements de formation d'AOS de chacun des COV et COV-I pris en compte dans l'estimation, mais également le produit des deux grandeurs. La tendance suivante entre les rapports à l'émission et les rendements Y est observé : les espèces abondamment émises sont caractérisées par des rendements Y faibles, et inversement. Seul le toluène et, dans une moindre mesure, les m,p-xylènes font figure d'exception, présentant à la fois des rapports à l'émission et des rendements Y importants. Ces composés aromatiques sont ceux dont l'oxydation produit le plus d'AOS. Après le toluène et les m,p-xylènes, ce sont les COV-I qui contribuent le plus fortement à la formation secondaire d'aérosols organiques secondaires, et ce malgré leurs faibles rapports à l'émission. Ces derniers, n'excédant pas $1 \text{ ppbv}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$, limitent finalement les quantités d'AOS qui pourraient être formées par ces espèces aux rendements Y jusqu'à 6 fois plus élevés que celui du toluène. Cette tendance conduit à un produit des rapports à l'émission et de leur rendement de formation d'AOS encore significatif pour ces espèces jusque là rarement mesurées en zone urbaine et permet ainsi aux COV-I de se hisser au même niveau que des espèces communément mesurées, telles que l'éthylbenzène ou l'o-xylène, en termes de formation d'AOS.

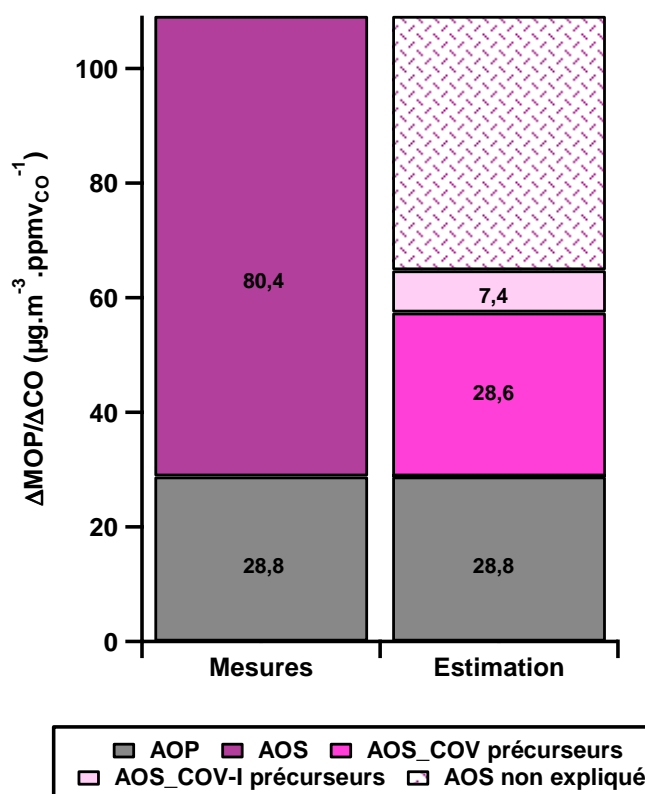


Figure 88 : Distribution de la MOP selon les sources primaire (AOP) et secondaire (AOS). Comparaison entre l'AOS observé et l'AOS estimé à partir des COV (AOS_COV précurseurs) et des COV-I (AOS_COV-I précurseurs) au SIRTA durant la campagne MEGAPOLI été. Les nombres dans les barres indiquent la concentration massique par ppm de CO attribuée à chaque type de matière organique.

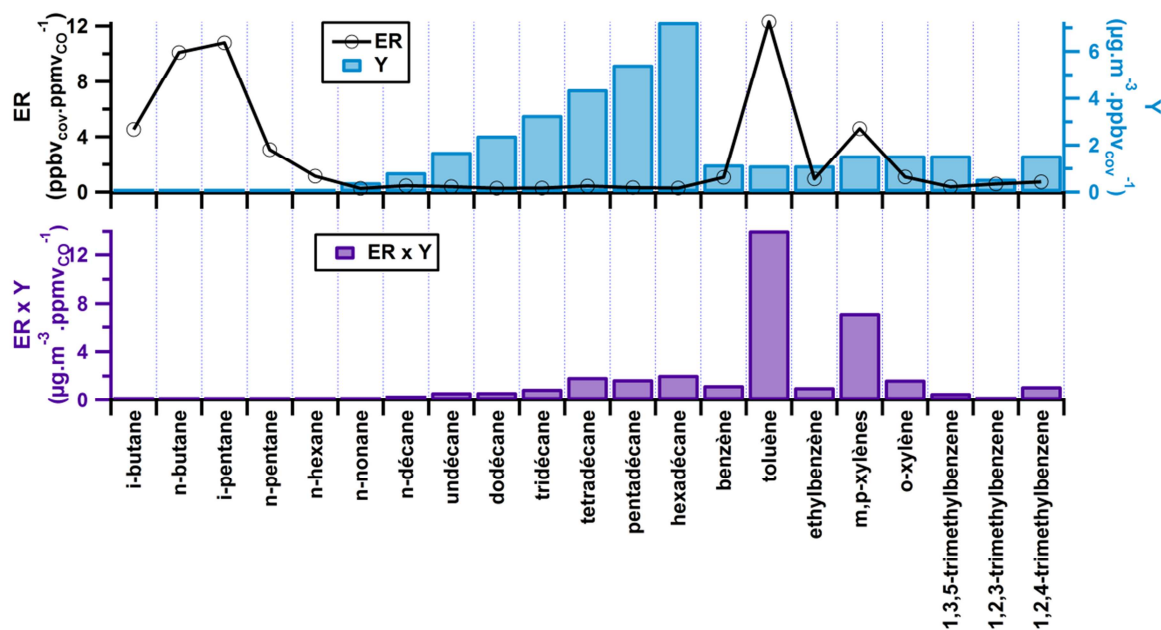


Figure 89 : Rapport à l'émission et rendement de formation d'AOS (haut) des espèces gazeuses mesurées au SIRTA et leur produit (bas).

1.4.2. Méthode résolue dans le temps

La figure 90 présente l'évolution temporelle des contributions estimées des différents composés précurseurs mesurées au SIRTA à la formation d'AOS comparée à celle du facteur OOA assimilé à l'AOS mesuré.

Les résultats de l'estimation présentés à la figure 90 mettent en évidence l'importance des espèces à la volatilité intermédiaire. En effet, alors que les périodes marquées par des concentrations en AOS élevées sont bien visibles, elles sont à peine remarquables sur la série temporelle construite à partir des résultats de l'estimation ne prenant en compte que les COV. Ainsi, les concentrations d'AOS estimées entre le 13 et le 16 juillet 2009 sont presque aussi élevées que celles estimées entre le 16 et le 17 juillet 2009, alors qu'il s'agit là d'un épisode de formation importante d'aérosol secondaire. À l'inverse, l'estimation incluant à la fois les COV et les COV-I permet de mieux identifier ces périodes, même si des différences perdurent entre la mesure et les estimations. En effet, lorsque le SIRTA reçoit des masses d'air de type "océanique polluée", les quantités d'AOS estimées à partir de l'ensemble des espèces gazeuses sont parfois moins importantes que celles mesurées sur certains épisodes (entre le 21 et le 23 juillet 2009, par exemple). Ces masses d'air ayant une trajectoire longue sur des zones polluées, les différences observées entre la mesure et l'estimation traduisent l'apport lointain par ces masses d'air d'AOS, qui est alors difficile à estimer.

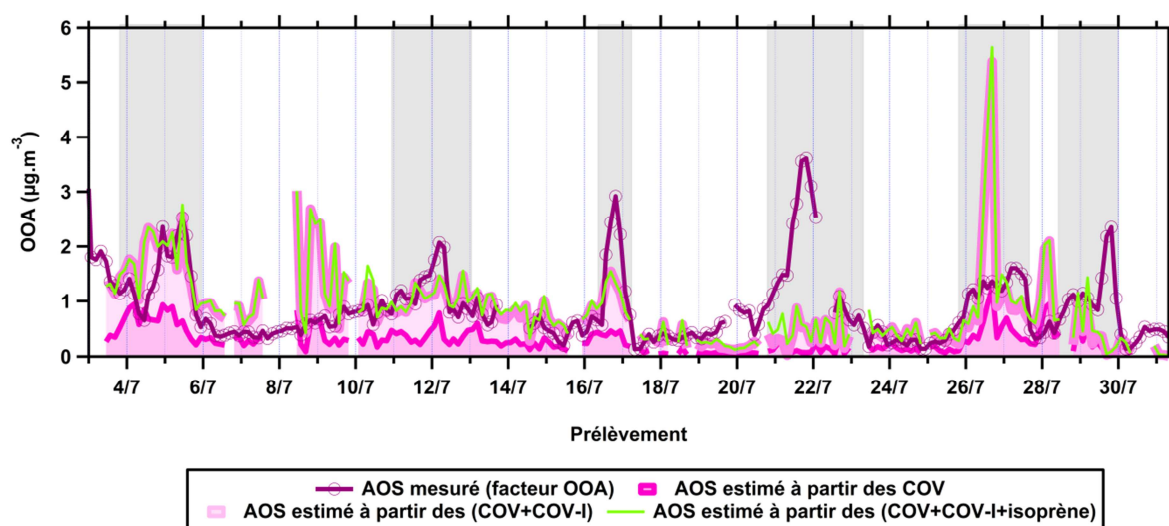


Figure 90 : Séries temporelles des concentrations d'AOS (1) mesuré au SIRTA (facteur PMF OOA), (2) estimé à partir des COV, (3) estimé à partir des COV et COV-I et (4) estimé à partir des COV, COV-I et de l'isoprène. Les bandes grises en arrière-plan de la figure identifient les périodes sous influence de masses d'air "océanique polluée", les autres périodes étant sous celles de type "océanique propre"

En ce qui concerne les masses d'air "océaniques propres", les éventuelles différences entre l'estimation et la mesure se traduisent par des quantités d'AOS surestimées par rapport à celles mesurées, alors que les COV-I sont pris en compte dans l'estimation. Cela peut notamment être observé entre le 8 et le 10 juillet 2009. À l'exception de ces surestimations, les périodes sous influence de masses d'air "océaniques propres" semblent donc être caractérisées par une formation locale d'AOS.

Les estimations d'AOS semblent être du même ordre que les mesures pour les périodes sous l'influence de vents "océaniques propres", il est intéressant d'étudier les corrélations observées entre ces données. La figure 91 représente ainsi la corrélation entre l'AOS estimé et l'AOS mesuré, les estimations à partir des COV seuls puis représentées par un point gris. La corrélation entre l'estimation de l'AOS à partir des COV uniquement et l'AOS mesuré au SIRTA présente une pente loin de la valeur idéale, c'est-à-dire 1 ($b=0,17 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} / \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) mais également un coefficient de détermination très peu élevé ($r^2=0,18$). Ces deux paramètres confirment l'incapacité des COV seuls à expliquer la formation d'AOS. En ce qui concerne les COV-I, leur contribution à la formation de l'AOS apparaît une fois encore significative : la pente de la droite de régression entre les quantités d'AOS estimées et mesurées est à présent de $0,66 (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3} / \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$. La corrélation est certes toujours faible, r^2 s'élevant à $0,28$, mais elle reste meilleure que celle observée lorsque ces espèces à la volatilité intermédiaire n'étaient pas prises en compte. Autrement dit, l'estimation des quantités d'AOS formées à partir des COV explique 18% de l'AOS mesuré au SIRTA, celle à partir des COV et COV-I 28%. La variabilité de l'AOS se trouve alors mieux expliquée de 10% lorsque l'estimation prend en compte les COV-I.

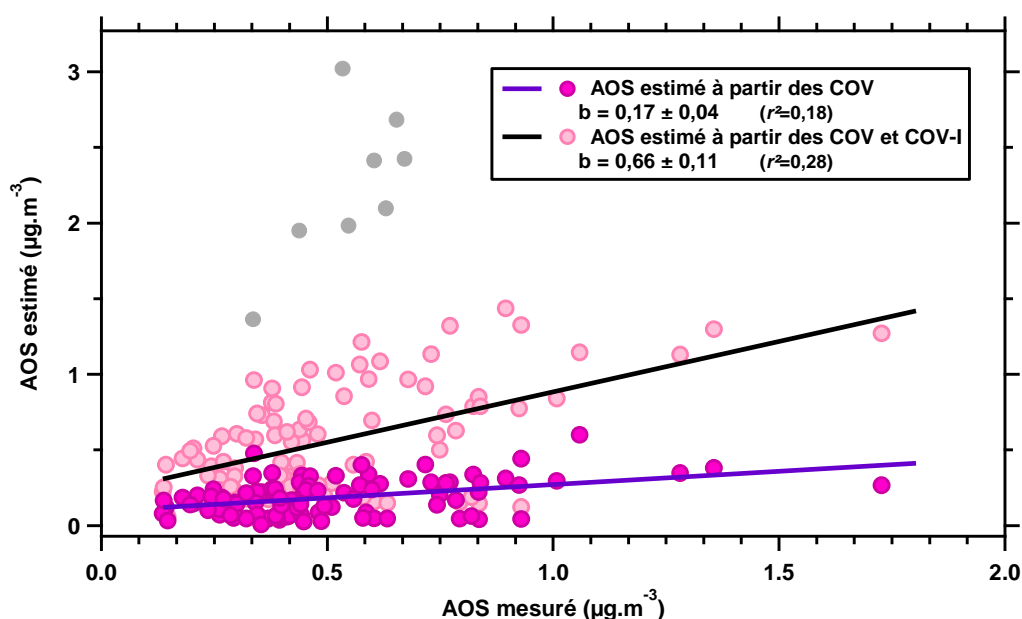


Figure 91 : Corrélation entre l'AOS estimé (1) à partir des COV seuls, (2) à partir des COV et des COV-I et l'AOS mesuré au SIRTA. Les points grisés correspondent aux surestimations de l'AOS imputées à l'ensemble COV et COV-I et n'ont pas été pris en compte dans l'analyse de régression

Enfin, la contribution de l'isoprène à la formation d'AOS apparaît négligeable au SIRTA par rapport à celle de l'ensemble des espèces anthropiques primaires. Aucune différence n'est observée entre la quantité d'AOS formée à partir des COV et des COV-I et celle formée par l'ensemble de ces espèces avec l'isoprène (figure 90).

1.4.3. Méthode intégrée versus méthode résolue dans le temps

Quelle que soit la méthode, une amélioration de 10% soit de l'estimation de la quantité d'AOS formée (approche intégrée) soit de la variabilité de l'AOS (méthode résolue dans le temps) est observée lorsque les COV-I sont pris en compte. Souvent identifiée par des études en chambre de simulation (Lim and Ziemann, 2005, 2009b; Tkacik et al., 2012) ou encore des travaux de modélisation (Jordan et al., 2008; Hodzic et al., 2010; Aumont et al., 2012; Pye and Pouliot, 2012), l'importance de la contribution des COV-I, et notamment des alcanes, est confirmée en atmosphère réelle. Cependant, lorsque l'on considère la méthode intégrée, $44,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppmv}_{\text{CO}}^{-1}$ soit 55% de l'AOS restent inexplicés. Lorsque l'on s'intéresse à la méthode résolue dans le temps, certaines concentrations d'AOS sont fortement sous-estimées, notamment lorsque le SIRTA reçoit des masses d'air "océaniques polluées". Comme abordé au paragraphe 1.3.5. de ce chapitre, la non prise en compte des monoterpènes dans cette approche intégrée peut être à l'origine de cette part inexplicée, d'autant plus que Zhang et al. (2012) ont mis en évidence l'importance de l'AOS d'origine biogénique qui est transporté depuis le Sud de la France et l'Espagne par les masses d'air "océaniques polluées". Ils ont estimé que 60% de l'AOS lors de ces épisodes étaient d'origine biogénique.

Avec les composés terpéniques, beaucoup d'autres espèces non intégrées dans l'estimation car non mesurées peuvent contribuer à la formation d'AOS. En ne considérant que les sources anthropiques primaires, de nombreux COG au potentiel de formation d'AOS important sont émis, parmi lesquelles les alcanes linéaires possédant plus de 16 atomes de carbone, les alcanes cycliques ou encore les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Chan et al., 2009; Lim and Ziemann, 2009a). Ces espèces apparaissent d'autant plus intéressantes dans le cadre de cette étude qu'elles sont fortement émises par les véhicules diesel (Schauer et al., 1999a; Chan et al., 2009), dont un usage intensif est fait en France (CCFA, 2011). La mesure de ces espèces, qui auraient alors pu être considérées dans cette approche intégrée d'estimation de la formation d'AOS, pourrait permettre de réduire la part inexplicée.

2. Approche *a priori* : calcul d'un potentiel de formation d'AOS à partir des facteurs PMF

Jusqu'ici, l'objectif affiché par ce travail était d'expliquer à *posteriori* la formation de l'AOS à partir des espèces gazeuses mesurées au SIRTAs, c'est-à-dire la formation d'AOS qui prenait place préalablement à la mesure des composés organiques en ce site. Tant que les concentrations en COV et COV-I ne sont pas nulles, la formation d'aérosol organique peut toujours se produire. Ainsi, la suite de ce chapitre étudiera les quantités d'AOS restant à être formées, dans l'hypothèse où l'oxydation de la totalité des COV et COV-I conduit à la formation d'espèces secondaires uniquement particulaires. Cette approche présente l'avantage de ne considérer que les concentrations mesurées à un instant donné, il n'est pas utile de calculer une concentration initiale et de déterminer la concentration de composé ayant réagi. Les concentrations mesurées peuvent être directement multipliées par le rendement de formation d'AOS Y adéquat. Cette étude s'intéressera au potentiel de formation des différents facteurs obtenus grâce à partir des analyses PMF de la base de données MEGAPOLI été (chapitre IV), ce qui permettra d'identifier les sources ou signatures de source qui domineront la formation future d'AOS.

2.1. Principe

La première étape menant à la détermination de la contribution des différents facteurs à la future formation d'AOS correspond au calcul d'un potentiel moyen de formation d'AOS pour chaque facteur. Il faut alors prendre en compte les contributions des différents composés gazeux i et leur propre propension à former l'AOS, tel que décrit par l'équation (68) :

$$P_k = \sum_{i=1}^n f_{ik} \times P_i \quad (68)$$

où P_k est la propension du facteur k à former l'AOS (en $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})_{\text{AOS}}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})_k$, soit en %), f_{ik} la contribution normalisée de l'espèce i au facteur k (%) et P_i la propension à former l'AOS de l'espèce i (en $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})_{\text{AOS}}/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})_i$).

Ici, la propension d'une espèce à former l'AOS correspond à son rendement de formation Y ou à son SOAP (*Secondary Organic Aerosol Potential*). Le SOAP est un indice permettant de prédire la quantité d'AOS qu'un précurseur gazeux pourra former dans un panache urbain traversant l'ouest de l'Europe (Derwent et al., 2010). Le SOAP permet de renseigner la propension à former de l'AOS de différents COG anthropiques par comparaison avec un précurseur de référence, le toluène, tout le long

du transport de la masse d'air urbaine. Son utilisation permet alors une estimation plus réaliste de la quantité d'AOS formée à partir des COG mesurés au SIRTA. L'utilisation du SOAP présente également l'avantage de pouvoir intégrer des COVO dans cette estimation. Derwent et al. (2010) ont déterminé le SOAP de nombreux COG, parmi lesquels les composés aromatiques, les alcanes possédant jusqu'à 12 atomes de carbone, des terpènes, l'isoprène et certains composés oxygénés alors que les rendements Y de ces espèces sont nuls (Seinfeld and Pandis, 1998). L'utilisation de Y permet en revanche d'intégrer les espèces à la volatilité intermédiaire, le dodécane étant le seul COV-I pour lequel le SOAP est disponible. Les deux indices apparaissent ainsi complémentaires. Dès lors, les valeurs du produit f_{ik} par Y_i ainsi que les Y_k de chaque facteur sont présentés en annexe 12 ; celles du produit f_{ik} par $SOAP_i$ et les $SOAP_k$ de chaque facteur sont quant à elles reportées en annexe 13.

Une fois P_k calculé, la contribution relative de chaque facteur k à la formation d'AOS, h_{jk} peut être obtenue en appliquant l'équation (69) :

$$h_{jk} = \frac{g_{jk} \times P_k}{\sum_{k=1}^p g_{ij} \times P_k} \times 100 \quad (69)$$

avec h_{jk} le pourcentage d'AOS formée par le facteur k à l'échantillon j (%), g_{jk} la contribution du facteur k à l'échantillon j ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) de la phase gazeuse et P_k le rendement de formation d'AOS du facteur k (en %).

Pour un facteur k , il est alors possible de déterminer la contribution relative moyenne à la formation d'AOS en déterminant la moyenne des h_{jk} , l'écart-type sur la contribution relative moyenne correspond alors à l'écart-type sur les h_{jk} . Notons par ailleurs qu'il est possible de reconstituer la série temporelle de la contribution à partir du produit de g_{jk} et P_k .

Ainsi, les équations (68) et (69) présentent la démarche à suivre pour pouvoir estimer la quantité d'AOS à partir des facteurs et de leurs contributions de source résultant de l'analyse PMF appliquée aux COG mesurés lors de la campagne MEGAPOLI été.

2.2. Résultats

2.2.1. Moyenne des contributions

La figure 92 présente les contributions relatives moyennes au potentiel de formation d'AOS de chaque facteur PMF déterminés au chapitre IV. Les contributions relatives déterminées à partir des Y et celles obtenues avec les indices SOAP sont ici présentées en vis-à-vis.

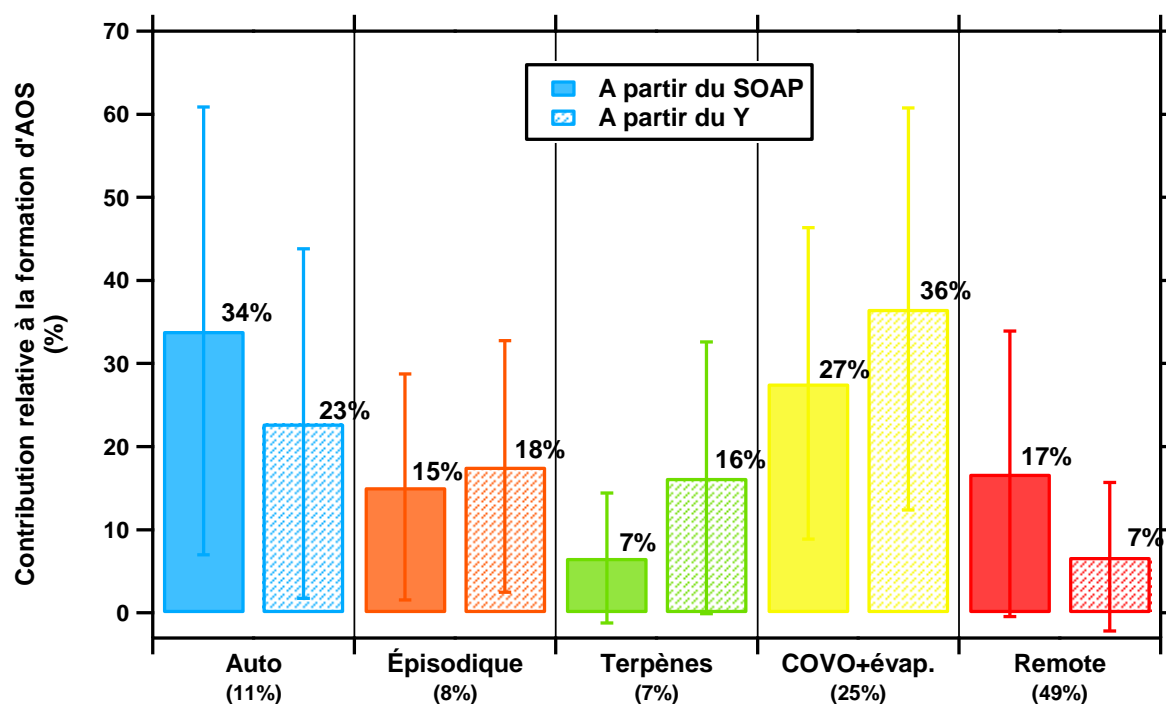


Figure 92 : Contributions relatives moyennes à la formation d'AOS, déterminés à partir des Y ou des SOAP, des cinq facteurs PMF des COG identifiés au SIRTAs pour la campagne MEGAPOLI été (juillet 2009). Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types sur les moyennes. Près de la nomenclature des facteurs : le pourcentage de contribution des facteurs aux COG ; près du coin droit en haut de chaque histogramme : la contribution relative des facteurs à la formation d'AOS.

Cette représentation permet d'une part d'observer la cohérence des contributions relatives des facteurs déterminées à partir des Y et des SOAP à $\pm 10\%$. Les différences dépendent des espèces considérées dans chacune des échelles d'indice de formation d'AOS et leur poids respectif. De tous les facteurs, le facteur "épisode", qui est fortement associé aux espèces anthropiques primaires, est celui qui présente les contributions relatives les plus cohérentes quel que soit l'indice utilisé (18% à partir des Y, 15% à partir des SOAP). Des variations de potentiel à former l'AOS selon l'indice sont observées pour les quatre autres facteurs. Ainsi, le facteur associé aux émissions de COVO et à celles par évaporation, ainsi que celui lié aux émissions biogéniques des terpènes sont caractérisés par des contributions relatives moyennes à la formation d'AOS plus importantes lorsqu'elles sont calculées avec les rendements Y. Cette différence vient du fait que le SOAP est représentatif des conditions urbaines (chapitre I, paragraphe 3.2.4.), les monoterpènes n'étant pas les COG les plus abondants (Derwent et al., 2010). Les rendements de formation d'AOS Y, concernant aussi bien les terpènes émis par des sources anthropiques et ceux émis par des sources biogéniques, sont quant à eux aussi élevés que ceux des composés aromatiques. Le facteur des COVO et des émissions par évaporation

doit quant à lui cette différence à la connaissance des rendements Y des alcanes à la volatilité intermédiaires, tandis que leurs SOAP ne sont pas définis. Ces espèces contribuent ainsi à 62% au $Y_{\text{COVO}+\text{évap.}}$. À l'inverse, le facteur relatif au trafic automobile et celui associé à la pollution de fond présentent des contributions relatives moyennes à la formation d'AOS plus élevées lorsqu'elles sont calculées à partir des SOAP que lorsqu'elles sont déterminées à partir des Y . Dans le cas du facteur lié au trafic automobile, la contribution des espèces aromatiques au SOAP global du facteur, $\text{SOAP}_{\text{auto}}$, s'élève à 93% alors qu'elle est de 82% pour le rendement Y_{auto} , ces espèces dominant par ailleurs la composition du facteur trafic automobile (chapitre IV). De la même façon, la différence observée entre les deux contributions à la formation d'AOS est expliquée par la valeur élevée du SOAP du benzaldéhyde. Son SOAP étant 2 fois plus important que celui du toluène (Derwent et al., 2010), ce COVO explique à lui seul 60% du SOAP global du facteur ($\text{SOAP}_{\text{remote}}$). Bien que les travaux de Derwent et al. (2010) aient identifié cette espèce oxygénée comme étant un précurseur important d'AOS, aucune mesure en chambre n'a été menée pour déterminer son rendement de formation. À la fois composé primaire (Schauer et al., 1999a, 2002) et produit d'oxydation des composés aromatiques toluène et styrène (Seuwen and Warneck, 1996; Alexander, 1997), déterminer la quantité d'AOS formée à partir du benzaldéhyde, et des autres COVO d'ailleurs, reste complexe tant que ses sources primaires et secondaires ne sont pas clairement identifiées, le rendement de formation d'AOS d'un composé primaire étant finalement composé des rendements de formation de ses sous-produits d'oxydation.

Cette représentation permet d'autre part d'identifier les facteurs qui dominent le potentiel de formation d'AOS. Notons que lorsque la contribution moyenne relative à la formation d'AOS des différents facteurs de source est étudiée au regard de leur contribution relative aux COG, il est intéressant de relever que l'importance de cette dernière contribution ne conditionne pas l'importance de la première, qui, elle, dépend de la nature de composés associé au facteur. Ainsi, le facteur remote associé aux sources lointaines ne contribue que modestement à la formation d'AOS future, entre 17% et 7% selon l'indice de formation d'AOS utilisé, alors que sa contribution aux COG est la plus élevée (49%). Le facteur associé aux terpènes biogéniques présente des contributions moyennes relatives similaires à celles du facteur des sources lointaines. Mais au contraire de ce dernier facteur, elles apparaissent en accord avec la contribution relative moyenne du facteur aux COG (7%). Le facteur COVO +évaporation est lui aussi caractérisé par des contributions moyennes à la formation d'AOS (27% et 36% selon l'indice de formation d'AOS considéré) tout aussi élevées que sa contribution aux COG (25%). En revanche, le facteur lié au trafic automobile, qui représente 11% des COG, constitue l'une des sources dominantes en termes de formation d'AOS, sa contribution est calculée à 23% à partir des Y et 34% à partir des SOAP. Finalement, les facteurs aux potentiels de

formation d'AOS les plus importants sont ceux associés aux composés anthropiques primaires : le facteur associé au trafic automobile, le facteur dit "épisodique" et celui lié aux émissions de COVO et aux émissions par évaporation. À eux seuls, ces trois facteurs expliquent au moins 50% du potentiel de formation de l'AOS et jusqu'à 76% en considérant l'indice SOAP. Cette somme de contributions est près de 7 fois plus élevées que celle des terpènes, traduisant alors la prédominance des espèces anthropiques primaires émises dans la mégapole parisienne sur les composés biogéniques sur le potentiel de formation d'AOS.

2.2.2. Évolution temporelle des contributions

Au-delà des contributions relatives moyennes, l'étude de l'évolution temporelle des contributions relatives permet d'identifier les périodes pendant lesquelles les différents facteurs présentent les contributions les plus importantes. La figure 93 représente ainsi les séries temporelles des contributions relatives à la formation d'AOS, obtenues à partir des Y et des SOAP, de chaque facteur.

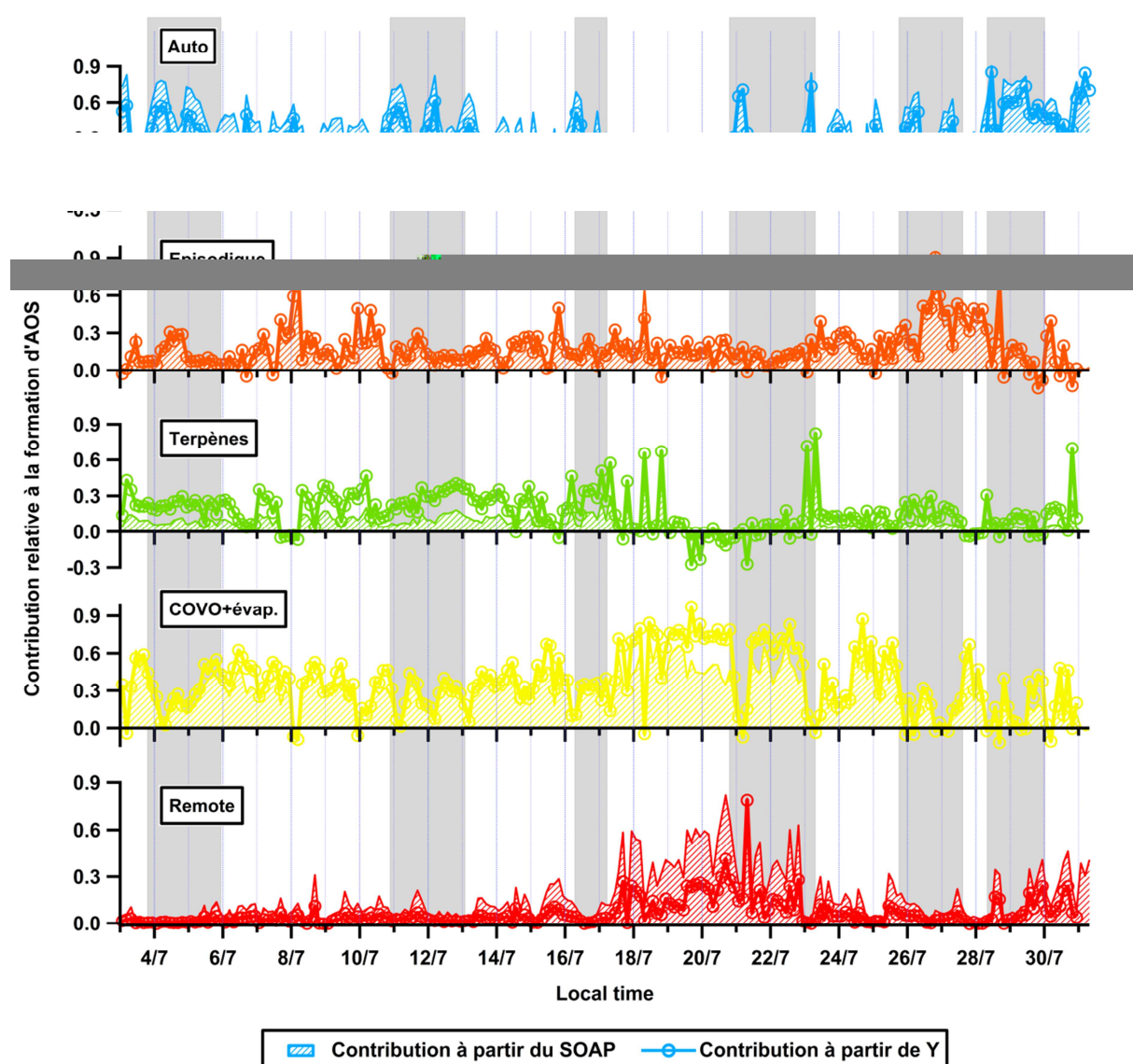


Figure 93 : Série temporelle des contributions relatives des différents facteurs PMF des COG à la formation d'AOS ; les résultats obtenus à partir des Y sont reportés sous la forme d'une ligne et de marqueurs ronds, ceux à partir des SOAP correspondent au tracé remplis jusqu'à l'abscisse. Les bandes grises en arrière-plan de la figure identifient les périodes sous influence de masses d'air "océanique pollué", les autres périodes étant sous celles de type "océanique propre"

Alors que la figure 92 a permis de mettre en évidence l'importance des deux facteurs trafic automobile et COVO+évaporation, la série temporelle des contributions de ces facteurs confirment leur importance qui perdure, à une exception près pour le facteur trafic automobile, tout le long de la campagne estivale. En effet, entre le 18 et le 21 juillet 2009, ce facteur présente des contributions nulles, qu'elles aient été déterminées à partir des Y ou des SOAP. C'est durant cette période que la

contribution des espèces associées au facteur des sources lointaines s'intensifie. Ainsi, les facteurs des sources lointaines et des terpènes contribuent significativement à la formation d'AOS de façon bien plus ponctuelle que les facteurs trafic automobile ou des COVO et de l'évaporation. Le facteur "épisodique", quant à lui, ne présente que peu de variations de ses contributions avant le 26 juillet 2009. En revanche, le potentiel de formation d'AOS d'aucun des facteurs n'apparaît sensible à la typologie des masses d'air.

La série temporelle de la contribution d'un facteur étant obtenue en multipliant g_{jk} par une valeur constante, à savoir Y_k ou $SOAP_k$, il n'est pas surprenant d'observer des variations identiques des séries temporelles des contributions d'un facteur déterminées par ces deux indices. En revanche, pour un facteur donné, les différences entre les contributions déterminées à partir des SOAP et celles à partir des Y apparaissent également sur cette figure 93.

3. Conclusions

Ce chapitre V a eu comme objectif de quantifier le rôle des précurseurs organiques gazeux à la formation de l'AOS dans la mégapole parisienne à partir de leurs observations in situ. Un éclairage particulier a été porté, pour la première fois, sur le rôle des composés organiques de volatilité intermédiaire (COV-I), jusque là rarement mesurés en environnement urbain. Pour ce faire, différentes approches complémentaires d'analyse des données ont été mises en œuvre.

Les analyses *a posteriori* de la formation de l'AOS ont permis d'une part de mettre en évidence le rôle important des COV-I, tout en expliquant seulement 44,8% de l'AOS mesuré au SIRTA. Les résultats de la méthode intégrée, qui n'inclut pas les espèces biogéniques, ont confirmé l'importance des espèces aromatiques, qui contribuent à hauteur de 35,6% à la formation de l'AOS, tout en mettant en évidence celui des alcanes à la volatilité intermédiaire (COV-I) : la prise en compte de ces espèces améliorerait l'estimation de la formation d'AOS de 9,2% a minima. À partir de la méthode résolue dans le temps, c'est la variabilité de l'AOS qui est mieux expliquée de 10% lorsque les COV-I sont pris au cours de l'estimation. En revanche, l'isoprène, seule espèce biogénique à pouvoir être incluse dans cette approche, n'améliore pas les estimations de l'AOS. Dans l'ensemble, l'évolution temporelle des concentrations en AOS estimées par cette deuxième méthode montre les co-variations avec l'AOS mesuré, représenté par le facteur PMF OOA à l'exception de quelques épisodes. D'importantes différences sont observées lorsque le SIRTA, et Paris, sont sous l'influence de masses d'air "océaniques polluées". Ces différences reflètent l'importance ponctuelle du transport longue distance de précurseurs sur la formation de l'AOS dans la mégapole parisienne. Cette hypothèse est confortée par les résultats de la modélisation de l'aérosol organique par Zhang et al. (2012) qui non seulement identifient le sud de la France et l'Espagne comme étant des zones émettrices de

précurseurs de l'AOS, mais qui estiment aussi que l'AOS biogénique représente plus de 60% de l'aérosol organique durant ces périodes. Si ce travail confirme par deux méthodes le rôle potentiellement important joué par les COV-I dans la formation d'AOS, notamment par rapport à des composés plus communément mesurés comme les composés aromatiques, une part importante de la formation reste encore inexplicée (55,2%) en atmosphère urbaine, cette valeur devant être vue comme une valeur minimale compte tenu des différentes hypothèses de travail.

Les analyses *a priori* ont permis d'autre part de calculer un potentiel de la formation d'AOS à partir des facteurs PMF du jeu de données MEGAPOLI été, déterminés dans le chapitre IV, et en utilisant deux indices : le rendement de formation d'AOS et le potentiel de formation d'AOS ou SOAP relatif au toluène. Les estimations du potentiel de formation d'AOS à partir des deux indices s'accordent bien, à $\pm 10\%$. Parmi les cinq facteurs PMF identifiés, les facteurs associés aux composés organiques primaires anthropiques dont le trafic automobile et l'émission de COVO et évaporation de COG dominant globalement le potentiel de formation d'AOS de la mégapole parisienne. Sur une base temporelle, leur contribution reste importante tout le long de la campagne MEGAPOLI estivale et contraste avec celles des facteurs des composés terpéniques et du facteur de la pollution de fond, qui elles, bien que minoritaires, peuvent être ponctuellement importantes.

**CHAPITRE VI :
LES COMPOSÉS ORGANIQUES
GAZEUX EN PÉRIPHÉRIE D'UNE
MEGAPOLE AMÉRICAINE, LOS
ANGELES : SOURCES ET IMPACTS
SUR LA FORMATION D'AOS**

Les chapitres précédents se sont attachés à caractériser le carbone organique gazeux de la mégapole parisienne. Ses déterminants dont ses sources, ainsi que son devenir atmosphérique en lien avec la phase organique particulaire ont été étudiés dans le cadre du projet MEGAPOLI. Au printemps 2010, une campagne de mesure CalNex, similaire à celle menée à Paris, a eu lieu dans l'agglomération de l'une des deux mégapoles des États-Unis, Los Angeles. Le carbone organique gazeux, notamment, y a alors été mesuré en un site périurbain. Sa caractérisation de manière proche à celle menée pour le carbone organique gazeux mesuré lors des campagnes MEGAPOLI apparaît comme une opportunité de mettre en évidence des déterminants communs à différents centres urbains des pays industrialisés de l'hémisphère Nord.

Après une présentation concise de la campagne de mesure du projet CalNex, la caractérisation du carbone organique gazeux mesuré en périphérie du centre de Los Angeles sera menée en deux temps. Ses déterminants seront tout d'abord identifiés ; les différents régimes de vent et la chimie seront alors brièvement discutés. La détermination de ses sources sera ensuite conduite par application du modèle statistique PMF décrit dans les chapitres I et II. Il s'agira alors d'interpréter les facteurs représentatifs des signatures de sources et de les caractériser le plus finement. Finalement, à partir des facteurs PMF, le potentiel de formation d'AOS sera déterminé pour chacun d'eux, ce qui permettra alors d'identifier les facteurs présentant la plus forte influence sur la formation de l'AOS. Les résultats seront enfin discutés au regard de ceux obtenus pour Paris.

1. Le projet CalNex

1.1. Les objectifs

CalNex est un projet élaboré en 2008 par un ensemble de trois centres de recherche américains : la Commission des Ressources de l'Air de Californie (*the Californian Air Resources Board - CARB*), l'Administration Océanique et Atmosphérique Nationale (*the National Oceanic and atmospheric Administration - NOAA*) et la Commission de l'Énergie Californienne (*the Californian Energy Commission - CEC*).

Comme pour le projet MEGAPOLI, le principal objectif développé dans le projet CalNex concerne les interactions entre la qualité de l'air et le changement climatique avec la Californie comme cas d'étude, d'où son nom (en anglais : *Research at the Nexus of air Quality and Climate Change in California*). Pour mieux renseigner ces interactions, trois axes de recherche ont été définis. En effet, les émissions des polluants gazeux et particulaires, leurs transformations chimiques et leurs impacts sur le climat, ainsi que leur transport et la météorologie associée sont apparus comme porteurs d'informations indispensables à la réalisation du projet. Mesures sur le terrain et travail de modélisation ont ainsi été

mis en œuvre de façon complémentaire par un consortium de laboratoires internationaux afin de répondre à l'objectif fixé et, *in fine*, permettre la mise en place de politiques de protection de la qualité de l'air. Pour résumer, le projet CalNex apparaît comme étant la version américaine du projet MEGAPOLI, appliqué à l'une des mégapoles américaines, Los Angeles, et son agglomération.

1.2. La stratégie expérimentale

1.2.1. Le site de mesure au sol

Entre le 15 mai 2010 et le 15 juin 2010, une campagne de terrain intensive s'est tenue dans l'agglomération de Los Angeles. De multiples plateformes de mesure ont été aménagées lors de la campagne CalNex. Ainsi, des mesures aéroportées, d'autres à bord d'un navire scientifique, complétées par des mesures satellitaires ont été menées parallèlement à des mesures au sol en un site périurbain de l'agglomération de Los Angeles. Parce que ce travail de thèse s'intéresse plus particulièrement au carbone organique mesuré en périphérie des mégapoles, seul le dernier site de mesure sera ici présenté en détail. Des informations complémentaires sur les autres plateformes peuvent être trouvées dans le rapport de présentation du projet (<http://www.esrl.noaa.gov/csd/projects/calnex/whitepaper.pdf>).

Nous nous intéressons en particulier aux mesures menées au site périurbain de l'université Caltech (*California Institute of Technology*, 118°7'31,76'' O, 34°8'18,85'' N). Caltech se trouve dans la ville de Pasadena qui fait partie du bassin de Los Angeles. Identifié sur la figure 94 comme étant le *CalNex Ground Site*, ce site périurbain est l'objet de nombreuses influences potentielles: celles du centre de Los Angeles (*Downtown L.A.* sur la figure 94) qui se trouve à quelques 18 km au sud-ouest de Pasadena, celles des monts San Gabriel (*San Gabriel Mountains* sur la figure 94) situés à seulement 7 km au nord du site de mesure, et enfin celles de l'océan Pacifique qui est séparé de Caltech par 50 km (Hersey et al., 2011; Washenfelder et al., 2011). Notons enfin qu'à tout juste 1,5 km au nord de Caltech se trouve l'autoroute 210, caractérisée par un trafic important aux heures de pointes, soit entre 08h et 09h le matin, et entre 15h et 19h en fin de journée (Hersey et al., 2011). L'étude du carbone organique gazeux, et plus précisément de ses sources d'émission permettra de confirmer ou d'infirmer ces influences potentielles et d'estimer leur importance.

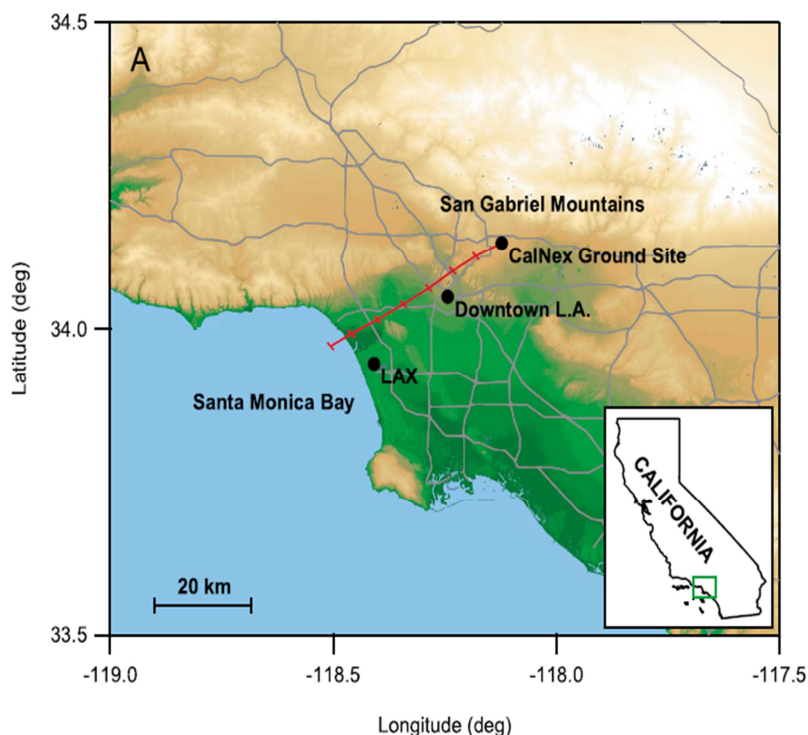


Figure 94 : Carte du bassin de Los Angeles situant : le site de mesure (*CalNex Ground Site*), le centre de Los Angeles (*Downtown L.A.*), l'aéroport de Los Angeles (LAX) et enfin l'océan Pacifique dont la baie de Santa Monica (*Santa Monica Bay*) a été identifiée (Washenfelder et al., 2011)

1.2.2. Instrumentation

De nombreux instruments ont été installés à Pasadena pour répondre aux différents objectifs du projet. Ici, seuls seront présentés les instruments dont la mesure est utile à notre objectif. Les différentes techniques utilisées pour la mesure d'espèces et de paramètres d'intérêt sont résumées au tableau 24.

Parmi les nombreux instruments installés à Pasadena, un GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) a servi à la mesure directe du carbone organique gazeux. Ce ne sont pas moins de 51 espèces, anthropiques et biogéniques, qui ont été mesurées : 35 hydrocarbures possédant entre 2 et 11 atomes de carbone, quelques espèces oxygénées, soit 9 composés carbonylés et 3 alcools, le diméthylsulfide (DMS), l'acétonitrile et 2 composés halogénés, le bromoforme et le 1,3-dichlorobenzène. À l'exception du bromoforme, toutes ces espèces ont été conservées lors des analyses PMF comme traceurs potentiels de sources d'émission. Les espèces, dont la liste sera présentée dans la suite du chapitre, sont toutes caractérisées par une volatilité importante, le GC-MS dans sa configuration ne mesurant pas les espèces à la volatilité intermédiaire. La mesure du carbone

organique est complétée par celle d'indicateurs de la qualité de l'air (CO, NO_x, O₃) et de paramètres météorologiques.

Tableau 24 : Mesures du carbone organique gazeux et autres indicateurs de la qualité de l'air pendant la campagne CalNex

Composé	Instrument	Laboratoire	Pas de temps	Incertitude	Références
COV(O)	GC-MS	NOAA	30 min	5%-15%	Gilman et al. (2010)
CO	Aerolaser, 5001	Université d'Houston	1 min	-	Gerbig et al. (1999)
NO	Thermo 42i-TL	Université d'Houston	1 min	4%	
NO ₂	Thermo 42i-TL BLC	Université d'Houston	1 min	6%	
O ₃	Thermo 49c	Université d'Houston	1 min	4%	
Données météorologie : température, pression, humidité relative, vitesse et direction du vent	Campbell Met Station	NOAA	1 min	Direction du vent : 5°	

2. Les déterminants du carbone organique gazeux lors de CalNex

2.1. Conditions météorologiques

Le site de Pasadena se trouve sous l'influence de vents aux origines multiples. Illustrée à la figure 95 avec la série temporelle de la vitesse du vent et celle de la température ambiante, la série temporelle de la direction du vent témoigne de variations importantes tout en suivant des cycles quotidiens réguliers répétés. Comme le montrent les roses des vents diurne et nocturne (figure 96), les vents de sud-ouest dominant en milieu de journée, 63% des masses d'air arrivant à Pasadena proviennent des secteurs 195° à 255°, tandis que ceux en provenance du nord et du sud-est prédominent la nuit. De telles variations traduisent l'alternance des effets de brise de mer et de terre, décrits au chapitre I. La vitesse des vents et la température ambiante présentent également des cycles quotidiens répétés (figure 95). Si elle peut atteindre jusqu'à 6,5 m.s⁻¹, la vitesse du vent moyenne est très peu élevée, soit 1,0 ± 0,8 m.s⁻¹. La température ambiante moyenne est quant à elle égale à 18,4 ± 4,6 °C, celle-ci est caractérisée par un maximum en milieu de journée.

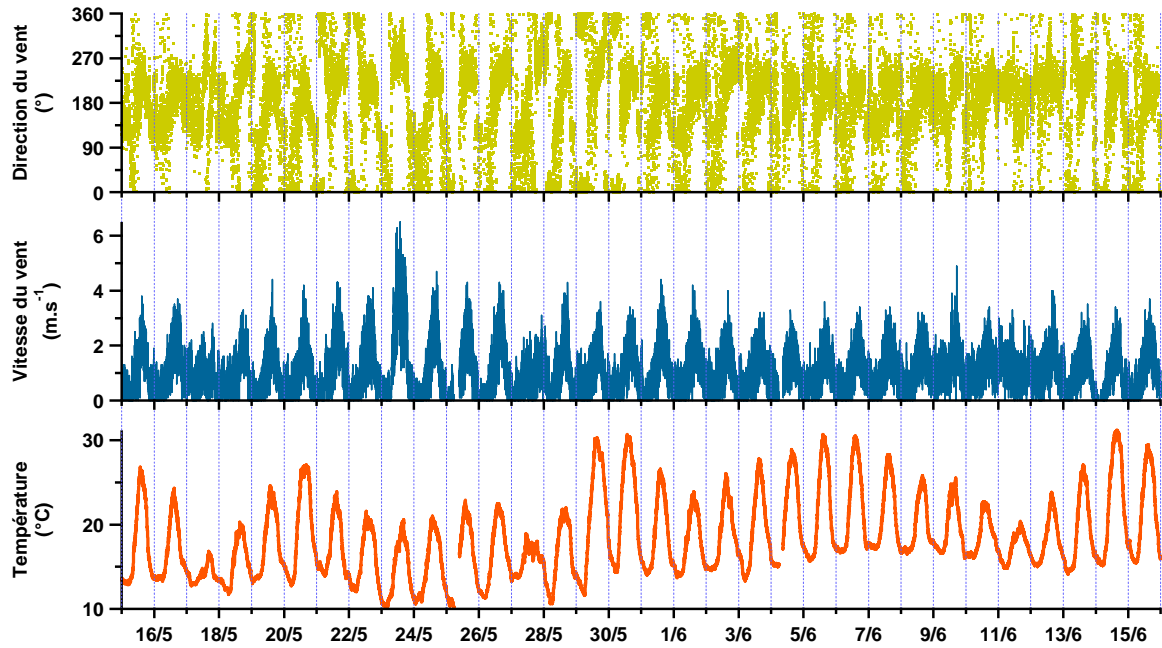


Figure 95 : Série temporelle de quelques paramètres météorologiques lors de CalNex

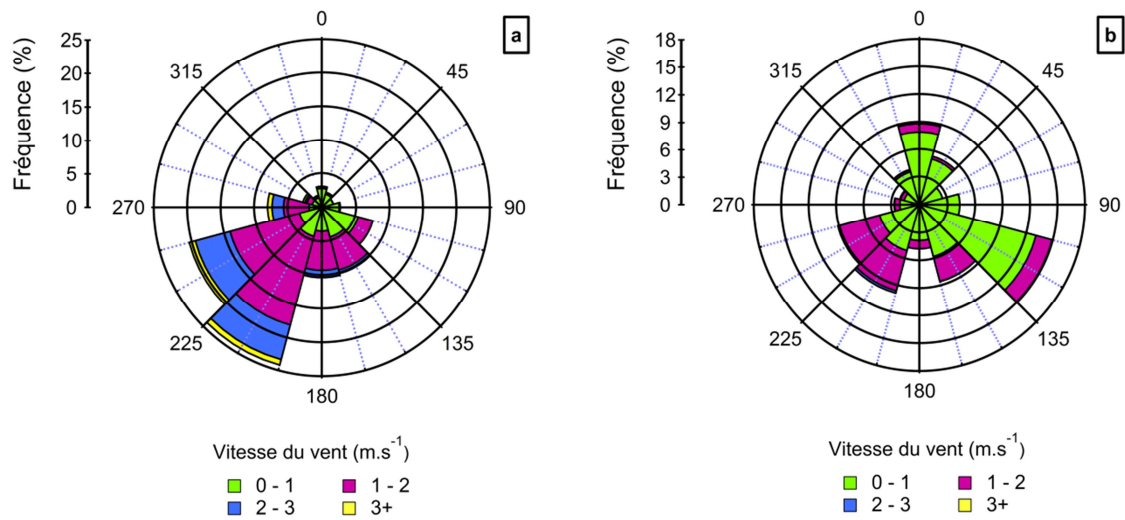


Figure 96 : Rose des vents diurne entre 06h et 22h (a) et 22h et 06h (b) sur le site de Pasadena

2.2. Les déterminants des COG : transport, émission et chimie

Les concentrations moyennes, minimales et maximales de chacun des 51 COV(O) sont présentées au tableau 25. Les concentrations moyennes vont de 4,8 ppt pour l'iso-propylbenzène à près de 9 ppb pour l'éthanol. Des concentrations supérieures à 1 ppb ont également été mesurées pour dix autres composés, parmi ceux qui présentent les temps de vie atmosphériques les plus importants (annexe 14). À l'inverse, les espèces les plus réactives, telles que les isomères du butène, présentent les concentrations moyennes les plus faibles. Les concentrations des COG sont donc dépendantes de différents déterminants.

Afin d'identifier les différents déterminants, la figure 97 présente les profils journaliers d'indicateurs de la qualité de l'air et de quelques COV mesurés au site périurbain lors de la campagne CalNex. Les profils journaliers du CO et du benzène, aux temps de vie importants, de 1 à 2 mois pour le CO (Parrish et al., 2007) et près de 10 jours pour le benzène (Atkinson and Arey, 2003), sont caractérisés par une légère augmentation de leurs concentrations lors de l'heure de pointe matinale (06h-09h). Cette augmentation est en accord avec leur statut de traceurs d'émissions anthropiques, dont celles liées au trafic automobile. Cependant, une seconde augmentation plus importante, centrée sur 12h, est également observée. Selon Veres et al. (2011), cette augmentation en milieu de journée est due au transport des masses d'air depuis le centre de Los Angeles jusqu'au site périurbain de Pasadena. Ayant déterminé un temps de transport compris entre 3h et 5h, ces concentrations plus élevées sont alors attribuées aux émissions ayant pris place aux heures de pointes matinales mais à Los Angeles.

Le profil journalier de l'acétaldéhyde est également reporté à la figure 97. Celui-ci est caractérisé par une augmentation diurne de ses concentrations. La concentration moyenne maximale est ainsi atteinte à 13h30. Un tel profil suggère une formation secondaire importante de ce COVO. Le profil de l'acétaldéhyde est d'ailleurs semblable à celui de la somme de NO₂ et de l'O₃, également désigné comme étant les O_x. En zone urbaine, l'ozone peut être titré par le NO fraîchement émis. La réaction aboutissant à la formation de NO₂, la somme de l'ozone et du dioxyde d'azote apparaît être un meilleur traceur des processus photochimiques en zone urbaine (Herndon et al., 2008). Si la chimie permet la formation d'espèces secondaires, elle est également à l'origine de la perte de composés très réactifs. Alors que le 1,2,4-triméthylbenzène est un composé anthropique émis par des sources primaires de combustion identiques à celles du benzène (Jorquera and Rappenglück, 2004; Liu et al., 2008; Tsai et al., 2012), son profil est caractérisé par une diminution de ses concentrations en milieu de journée (figure 97). Un tel profil journalier reflète donc les effets de la photochimie sur ce composé aromatique qui est 27 fois plus réactif que le benzène (annexe 14).

*Chapitre VI : Les Composés Organiques Gazeux en périphérie d'une mégapole américaine,
Los Angeles : sources et impacts sur la formation d'AOS*

Tableau 25 : Moyennes, concentrations minimale et maximales, limite de détection et incertitude relatives sur les concentrations des différents COG mesurés à Pasadena

Composé	Moyenne (ppt)	Min (ppt)	Max (ppt)	LD (ppt)	U(C) (%)
Éthane	4 675,7	1 650,5	14 653,4	10	5,3
Propane	2 911,7	243,6	10 893,0	10	5,0
i-butane	724,0	57,0	2 084,6	5	5,0
n-butane	1 175,9	57,0	5 180,7	5	5,0
i-pentane	1 569,5	72,4	12 255,7	1	5,0
n-pentane	697,1	26,5	3 719,4	1	5,0
Hexane	266,4	14,8	4 007,1	1	5,0
Nonane	55,8	12,1	166,4	0,5	5,0
Décane	53,5	17,9	146,5	0,1	5,0
Undécane	49,5	5,3	194,9	0,1	5,0
Éthène	1 798,1	200,1	5 863,0	10	5,0
Propène	526,6	62,3	3 158,4	5	5,0
Acétylène	1 264,6	251,5	5 447,6	10	5,0
2-méthylpropène	89,6	9,2	515,2	5	5,0
1-butène	52,3	7,5	199,2	5	5,0
cis-2-butène	10,4	< LD	98,4	5	5,0
trans-2-butène	10,7	< LD	110,0	5	5,0
1,3-butadiène	42,6	1,7	211,3	1	5,0
Benzène	262,9	50,4	752,4	0,5	5,0
Toluène	578,7	46,2	2 369,4	0,5	5,0
o-xylène	116,9	10,6	449,8	0,5	5,0
m,p-xylènes	286,4	27,2	1 290,4	0,5	5,0
Ethylbenzène	103,0	9,1	375,3	0,5	5,0
Styrène	56,9	7,1	212,4	0,5	5,0
iso-propylbenzène	4,8	0,4	22,6	0,1	5,0
n-propylbenzène	15,3	1,2	73,1	0,1	5,0
1-éthyl-(3+4)-méthylbenzène	64,1	8,9	249,9	0,1	5,0
1-éthyl-2-méthylbenzène	15,7	1,1	69,3	0,1	5,0
1,3,5-triméthylbenzène	38,8	2,7	177,1	0,1	5,0
1,2,4-triméthylbenzène	94,1	9,2	378,3	0,1	5,0
1,2,3-triméthylbenzène	31,5	2,2	336,4	0,1	5,0
1,3-dichlorobenzène	36,5	5,3	179,3	0,1	5,0
Isoprène	325,0	6,5	3 136,4	1	5,0
Méthacroléine	58,8	3,7	498,8	1	15,0
Méthylvinylcétone	143,6	11,9	1 371,1	1	15,0
2,3-butadione	33,1	8,7	125,1	1	15,0
a-pinène	29,7	1,3	284,7	0,1	5,0
b-pinène	16,0	2,2	140,7	0,1	5,0
Limonène	25,4	2,7	273,2	0,1	5,0
Acétaldéhyde	1 713,8	288,5	6 174,0	5	15,0
Propanal	373,0	82,3	1 146,6	5	15,0
Butanal	85,8	19,9	235,3	5	15,0
Benzaldéhyde	172,7	17,3	748,6	0,5	15,0
Acétone	4 221,8	886,9	21 020,2	10	15,0
2-butanone(MEK)	328,8	28,5	1706,1	10	15,0
Méthanol	7 237,8	1 903,9	67 202,9	5	15,0
Éthanol	9 123,5	1 129,7	42 232,7	5	15,0
i-propanol	1 872,9	142,7	8 483,2	5	15,0
Bromoforme	5,85	< LD	120,7	0,5	10,0
DMS	10,2	< LD	1 27,6	0,5	10,0
Acétonitrile	196,3	38,3	6 183,0	0,5	10,0

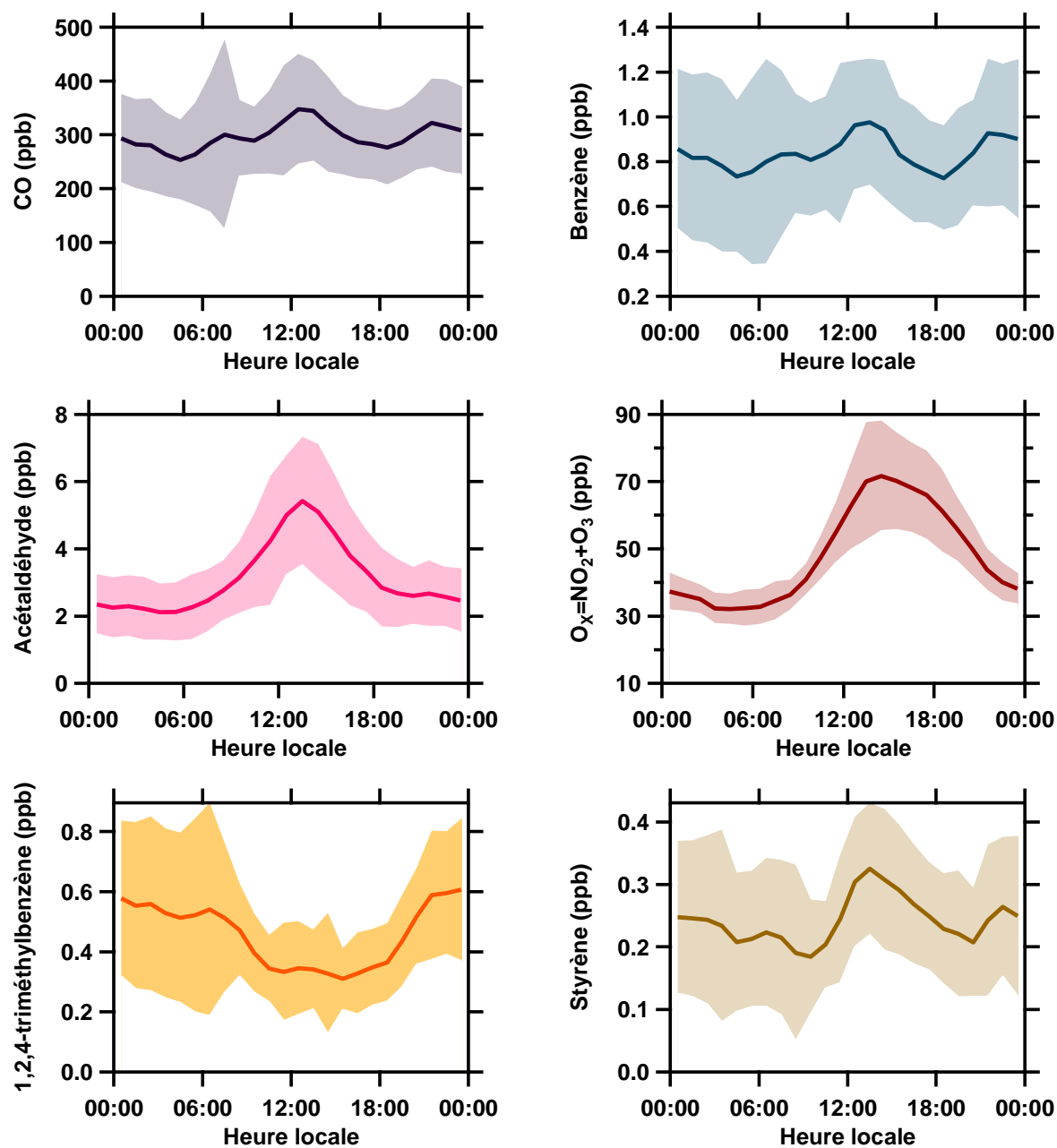


Figure 97 : Profil journalier du CO, du benzène, de NO₂+O₃ et de l'acétaldéhyde, du 1,2,4-triméthylbenzène et du styrène. Le trait plein correspond à la moyenne horaire, la zone colorée autour correspond à l'écart-type sur la moyenne

En complément du transport des masses d'air depuis Los Angeles et de la chimie, les émissions sont un autre déterminant gouvernant l'évolution journalière des COG. Les émissions permettent ainsi au styrène de présenter un profil journalier différent de celui du 1,2,4-triméthylbenzène. En effet, alors que ces deux composés sont émis à l'échappement automobile (Jorquera and Rappenglück, 2004; Liu et al., 2008; Tsai et al., 2012) ou encore utilisés comme solvants (Seila et al., 2001; Yuan et al., 2010), le styrène ne présente pas de diminution de ses concentrations en milieu de journée alors qu'il est 1,7 fois plus réactif que le 1,2,4-triméthylbenzène (annexe 14). Au lieu de cela, le profil journalier est caractérisé par des concentrations importantes en milieu de journée. Compte tenu de la réactivité de l'espèce, cela signifie donc que le site périurbain de mesure est influencé par des émissions locales de styrène.

Finalelement, l'étude des données météorologiques et des indicateurs de la qualité de l'air a été l'occasion de mettre en évidence l'influence forte de l'agglomération de Los Angeles sur la ville de Pasadena. De la même façon qu'en agglomération parisienne, les influences combinées de la chimie et des émissions à la fois locales et transportées depuis Los Angeles déterminent les concentrations mesurées à Pasadena. Ces différentes influences devront être prises en compte lors de l'analyse PMF et de l'interprétation des facteurs.

3. Les sources du COG en périphérie de Los Angeles

3.1. Identification de la solution optimale des analyses PMF

De la préparation des matrices d'entrée, à la détermination de la solution optimale, l'application du modèle PMF au carbone organique gazeux mesuré lors de la campagne CalNex suit les mêmes principes que ceux appliqués au carbone organique gazeux mesuré au SIRTAs lors des campagnes MEGAPOLI (chapitre IV). Le tableau 3 résume ainsi l'ensemble des paramètres caractérisant les analyses PMF et les solutions optimales. Le détail concernant la recherche des solutions idéales est quant à lui donné aux annexes 5 à 7. La solution idéale de l'analyse PMF des 50 COV(O) mesurés à Pasadena correspond à la solution à 8 facteurs associé à un $F_{peak} = -1$.

Tableau 26 : Paramètres de modélisation par PMF des observations du carbone organique gazeux

	Matrice d'observation estivale
n (échantillons)	1536
m (espèces)	50
k (facteurs)	8
Q(E)	72899
Fpeak	-1
Nombre d'espèces à la part expliquée > 75%	42
(COV/COV-I) _{modélisé} vs (COV/COV-I) _{observé}	93%

3.2. Analyses PMF et identification des sources

Afin de donner une signification aux facteurs, les profils de contribution, les roses de pollution des facteurs mais également leurs profils journaliers normalisés par le CO, traceur anthropique au temps de vie atmosphérique important (Parrish et al., 1998) pourront être étudiés. Cette dernière représentation graphique permettra alors d'étudier l'évolution des contributions d'un facteur tout en s'affranchissant du phénomène de dilution imputée aux variations de la hauteur de la couche limite atmosphérique. Les effets de la chimie et des émissions pourront alors être mis en évidence. Mais en raison de la faible réactivité du CO, traceur anthropique, un niveau de fond de 105 ppb, qui a été estimé par Hayes et al. (en préparation), doit être soustrait à ses concentrations (De Gouw et al., 2009).

3.2.1. Source biogénique

Le profil de source du premier facteur F1 est caractérisé par une contribution importante de l'isoprène (figure 98). D'ailleurs, F1 explique à 80% les concentrations d'isoprène, et à près de 60% des concentrations de la méthacroléine (MACR) et de la méthylvinylcétone (MVK), deux produits d'oxydation de l'isoprène. L'étude du profil de source du facteur F1 permet alors de l'associer aux émissions de composés biogéniques.

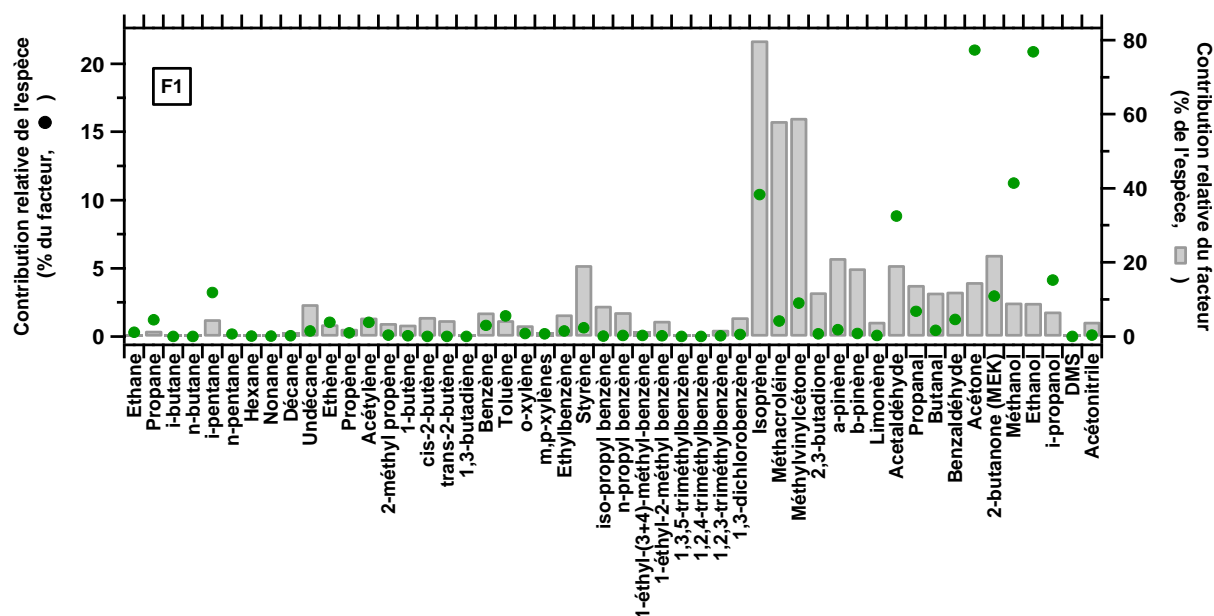


Figure 98 : Profil de source du facteur PMF F1

Des contributions importantes de quatre COVO, l'acétaldéhyde, l'acétone, le méthanol et l'éthanol sont également remarquables (figure 98). Si ces composés sont connus pour avoir des sources biogéniques (Singh et al., 2004; de Gouw et al., 2005; Liu et al., 2009; Yuan et al., 2012), l'importance de leurs contributions peut être la conséquence de leurs teneurs très élevées : la concentration moyenne de l'acétaldéhyde est supérieure à 1 ppb, tandis que l'acétone, le méthanol et l'éthanol sont trois des quatre COG aux concentrations moyennes dépassant 4 ppb (tableau 25). Ces espèces vont donc pouvoir contribuer fortement à quelques facteurs sans en gouverner les profils. Pour cette raison, les mêmes analyses PMF de la base de données ont été réalisées en excluant ces trois COVO ainsi que l'éthane, quatrième COG à la concentration moyenne supérieure à 4 ppb. Afin d'identifier l'influence de ces quatre COG sur la constitution des facteurs, la solution à 8 facteurs a été également retenue ; les profils de source des différents facteurs sont reportés à l'annexe 17. Parmi les 8 facteurs, il a été possible d'en identifier un présentant le même profil de source que F1, c'est-à-dire caractérisé par une contribution importante de l'isoprène et une contribution du facteur importante pour l'isoprène, la MACR et la MVK. À l'annexe 17, ce facteur a été identifié comme étant lui aussi le facteur F1. Ainsi, malgré leurs teneurs très élevées et leur importante contribution aux facteurs, les quatre COG ne gouvernent pas la définition des profils de source, leur absence ne modifiant en rien la composition du facteur.

Le profil journalier normalisé par CO (figure 99) est caractérisé par des contributions nulles la nuit et maximales l'après-midi, caractéristiques des émissions biogéniques de l'isoprène qui sont dépendantes de la température et du rayonnement solaire (Guenther et al., 1991). Mais une contribution anthropique aux émissions de l'isoprène a été mise en évidence par Borbon et al. (2013). Ils ont en effet déterminé un facteur à l'émission par rapport au CO pour Los Angeles et son agglomération. Afin d'identifier une contribution anthropique à F1, la corrélation entre ce facteur et le CO est alors étudiée. Reportée à la figure 100, la corrélation permet de distinguer deux nuages de points selon l'heure de prélèvement : les contributions de F1 pour la nuit montrent une légère dépendance aux concentrations de CO, alors que les données de jour en sont indépendantes. Finalement, ce facteur représente à la fois les émissions biogéniques et anthropiques de l'isoprène, les contributions nocturnes et donc anthropiques de ce facteur étant toutefois très faibles. De plus, CO étant transporté la journée depuis Los Angeles jusqu'au site de mesure, F1 serait relatif aux émissions locales de l'isoprène. Cette hypothèse est confirmée par le ratio entre l'isoprène et la somme de ses produits d'oxydation, MACR+MVK. Illustrée à la figure 99 le ratio, qui est déterminé comme étant la régression de la corrélation, s'élève à 1,39. L'isoprène étant 3 à 5 fois plus réactif que ses produits d'oxydation (annexe 1), un ratio supérieur à 1 indique alors que les émissions de l'isoprène sont locales.

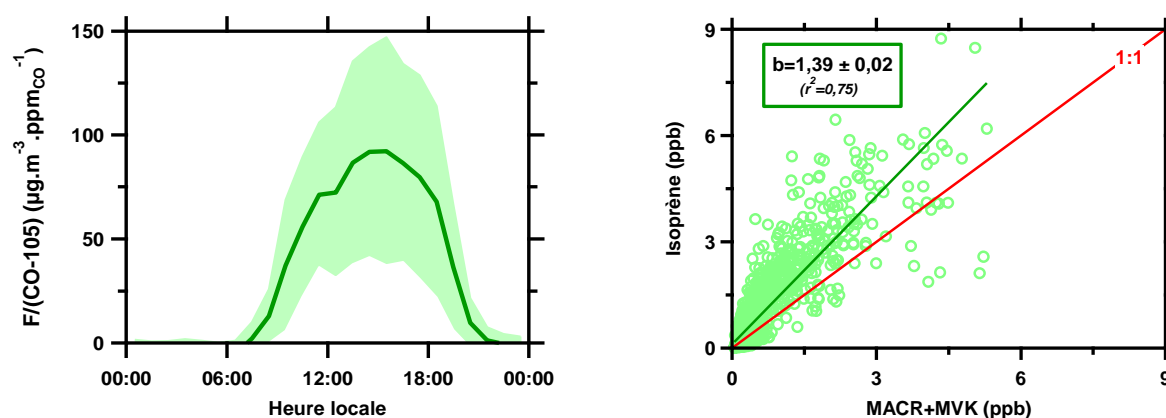


Figure 99 : Profil journalier normalisé par le CO (gauche) et corrélation entre l'isoprène et la somme de ses produits d'oxydation (droite)

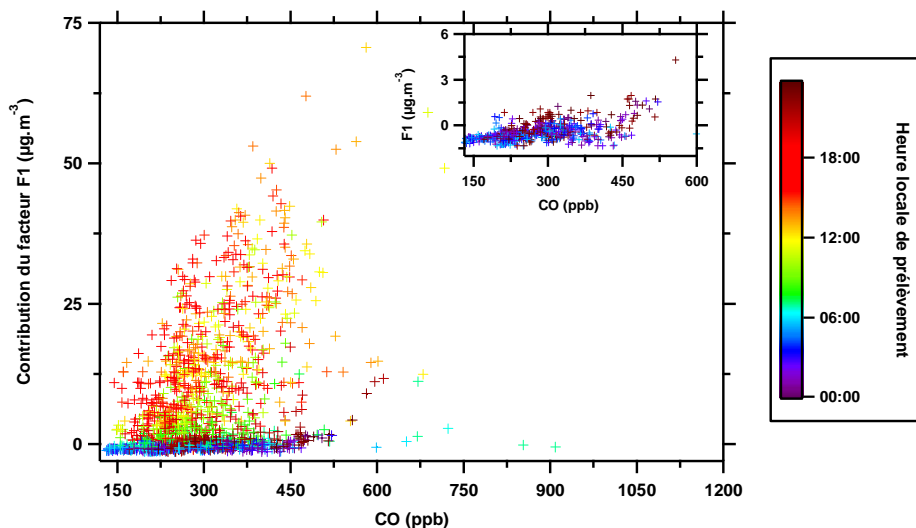


Figure 100 : Corrélation entre le facteur F1 et le CO, en fonction de l'heure de prélèvement. La corrélation des seules données nocturnes (22h-06h) est présentée dans la sous-fenêtre.

3.2.2. Source de terpènes

Le deuxième facteur PMF, F2, est remarquable par l'importante quantité de composés terpéniques qu'il explique (figure 101). En effet, l' β -pinène et le limonène sont caractérisés par des contributions relatives de F2 s'élevant respectivement à 58%, 47% et 68%. En revanche, la contribution de ce facteur pour les 47 autres espèces est en moyenne de 5%.

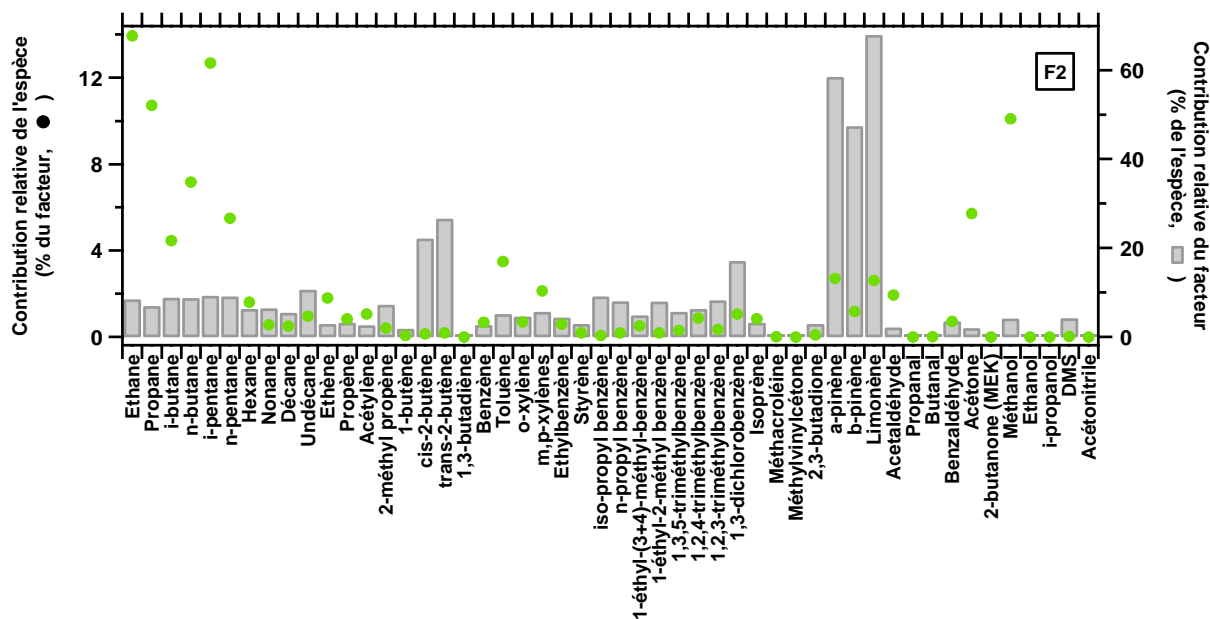


Figure 101 : Profil de source du facteur PMF F2

Les terpènes faisant partie des espèces les moins abondantes à Pasadena (tableau 25), leur contribution au facteur apparaît alors peu élevée, soit 6,5% en masse du facteur, contrairement aux COVO acétone et méthanol ou encore les hydrocarbures C₂-C₅, la contribution totale de ces espèces atteignant 70%. Mais le profil journalier du facteur F2 normalisé par le CO (figure 102) est bien caractéristique des espèces terpéniques. En effet, les terpènes sont des composés très réactifs (annexe 1), cela implique alors que leurs concentrations diurnes diminuent fortement en raison de la photochimie et que leurs émissions sont vraisemblablement locales. La nuit, les terpènes peuvent s'accumuler dans l'atmosphère. Pour ce qui est de la rose de pollution du facteur, elle permet d'identifier le secteur nord comme étant un secteur privilégié. La forêt nationale d'Angeles (Los Angeles National Forest), se trouvant au nord du site, et dont l'essence principale est constituée de pins et autres conifères (Warbington and Beardsley, 2002), contribue donc aux émissions de terpènes mesurés à Pasadena. Finalement, les concentrations élevées des COVO et l'évaporation des alcanes légers C₂-C₅ induites par les hautes températures, paramètre également déterminant des émissions des terpènes, expliquent les contributions importantes de ces espèces.

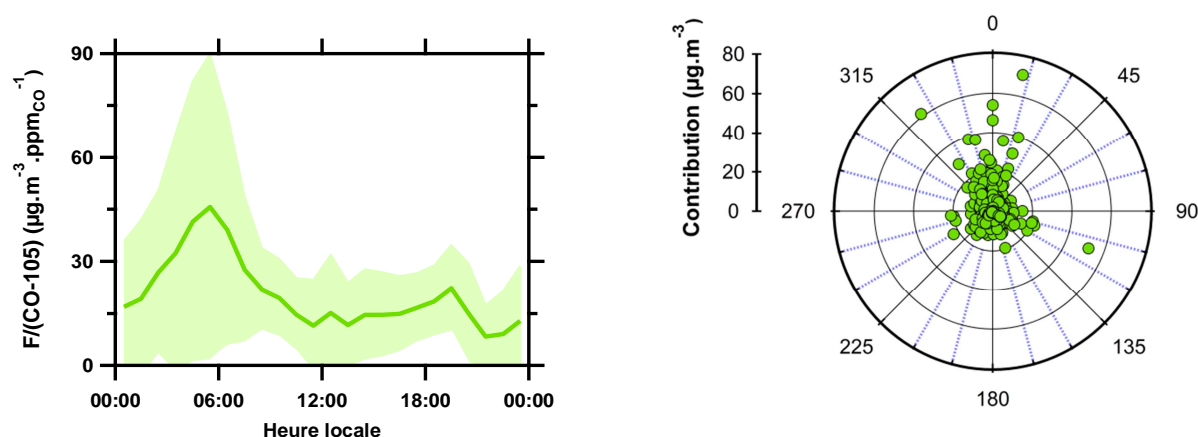


Figure 102 : Profil journalier normalisé par le CO (gauche) et rose de pollution (droite) du facteur PMF F2

3.2.3. Source de DMS

Le facteur F3 de la solution PMF présente la particularité d'expliquer fortement une seule des 50 espèces à modéliser, le DMS. F3 explique 81% de la concentration de ce composé émis par les océans (Lewis et al., 1997; Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Warneke and de Gouw, 2001), et seulement 5% de chacun des 49 autres COV(O) (figure 103). Le DMS ne contribue que peu au facteur F3 (1,2%) en comparaison des COVO acétone, méthanol et éthanol. Mais la bonne corrélation du facteur avec le DMS (figure 104) et l'obtention d'un profil de source identique à F3 pour des analyses

PMF excluant notamment ces trois COVO (annexe 17) indiquent qu'il s'agit bien d'un facteur aux contributions régies par le DMS. F3 est donc bien spécifique aux émissions de DMS.

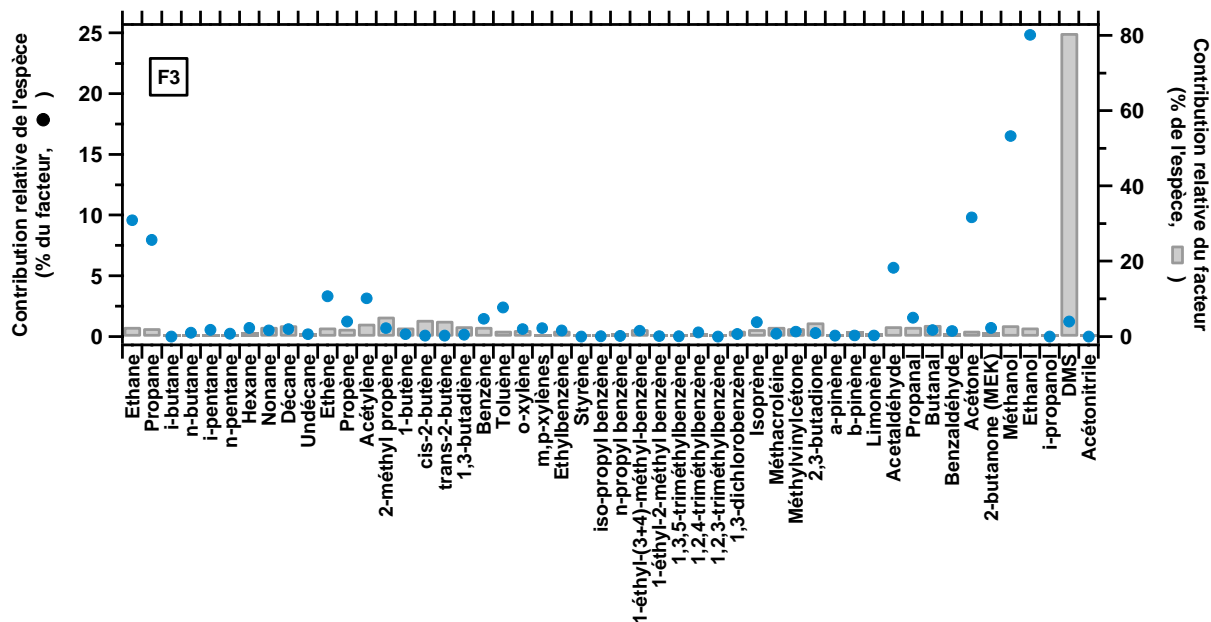


Figure 103 : Profil de source du facteur PMF F3

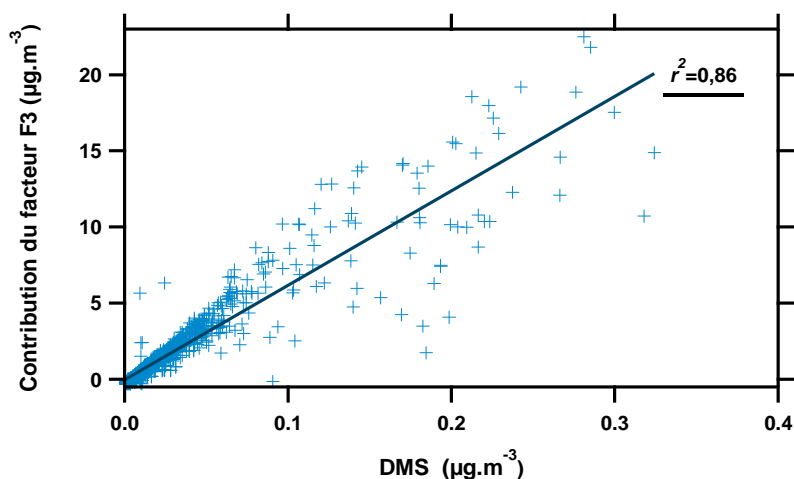


Figure 104 : Corrélation entre F3 et le DMS

Selon le profil journalier normalisé par CO indique que les contributions les plus élevées de ce facteur sont mesurées en fin de journée, entre 18h et 00h (figure 105). C'est pourtant en milieu de journée que les vents marins arrivent à Pasadena, selon le phénomène de brise de mer (figure 96). Mais le DMS

étant émis naturellement par les océans, les contributions plus élevées en fin de journée traduisent l'arrivée tardive du panache océanique sur le site de Pasadena.

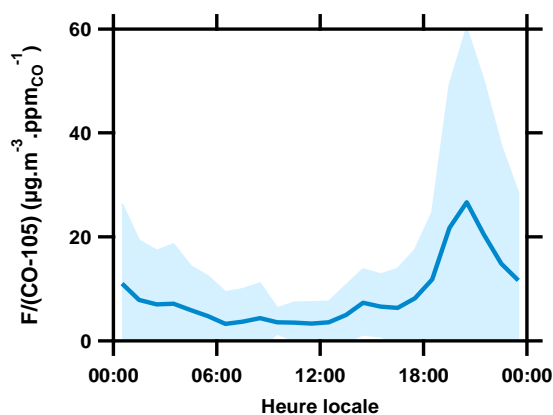


Figure 105 : Profil journalier normalisé par le CO du facteur PMF F3

3.2.4. Les COV secondaires et les espèces au temps de vie long

Le quatrième facteur F4 est caractérisé par un profil de source grandement dominé par des espèces à la réactivité faible (figure 106) : les espèces oxygénées acétone ($k_{OH} = 0,17 \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), méthanol ($k_{OH} = 0,94 \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et éthanol ($k_{OH} = 3,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), ainsi que l'hydrocarbure éthane ($k_{OH} = 0,248 \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Le profil journalier normalisé de F4 (figure 107) témoigne de contributions élevées la nuit, mais également l'après-midi, entre 14h et 21h. Cette augmentation en après-midi laisse alors penser à un facteur relatif aux espèces secondaires, les espèces majoritaires composant ce facteur étant oxygénées. D'ailleurs, une anti-corrélation se dessine entre le facteur F4 et le CO (figure 108), tandis que F4 semble corrélérer avec l'ozone (figure 108). Compte tenu de sa composition et de ses corrélations avec l'ozone et le CO, le facteur F4 est associé aux COV secondaires et aux espèces au temps de vie long.

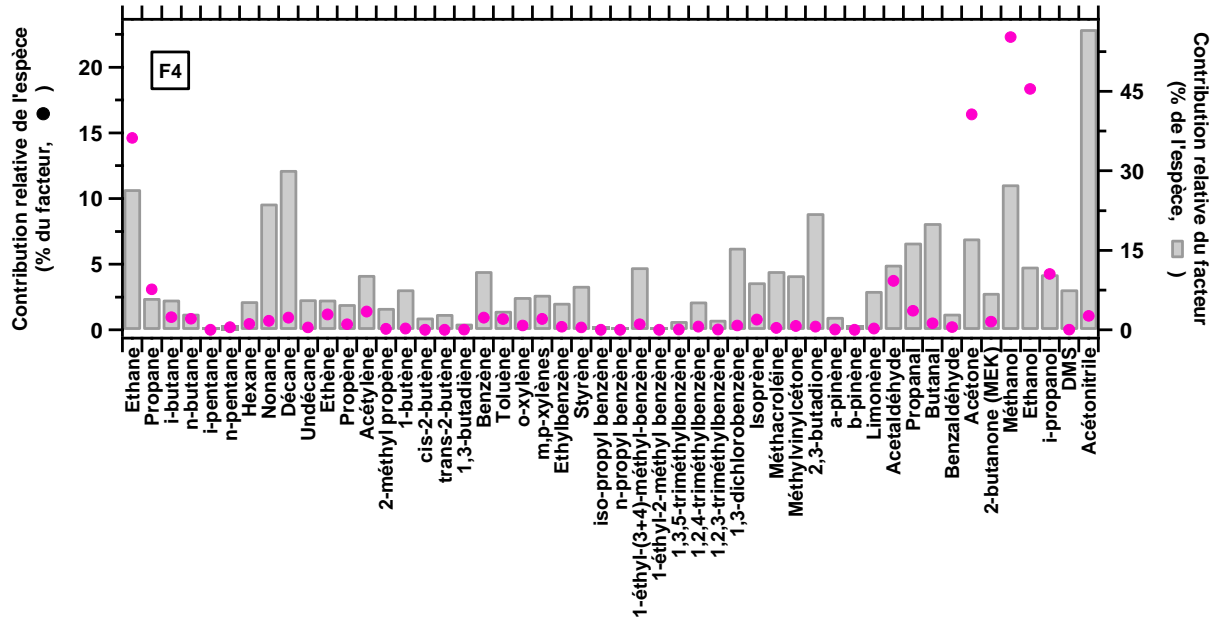


Figure 106 : Profil de source du facteur PMF F4

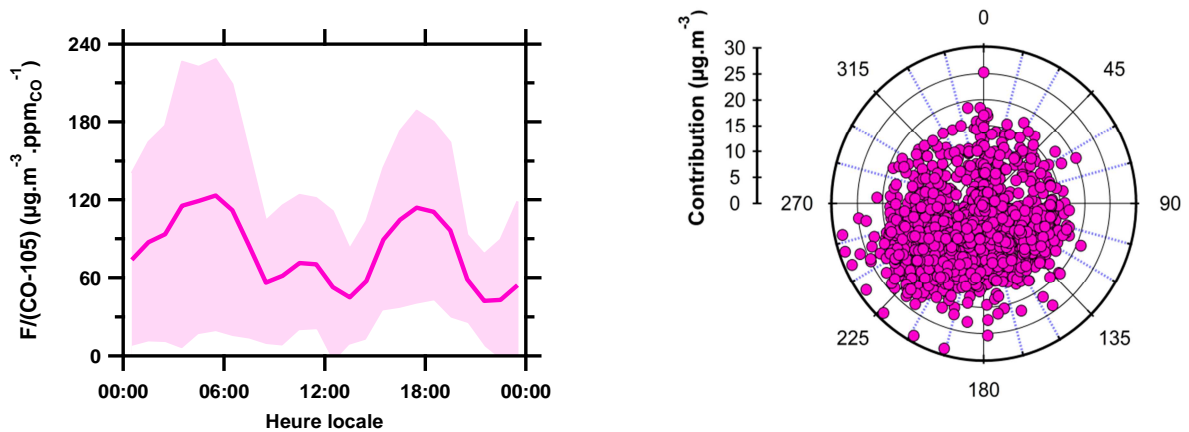


Figure 107 : Profil journalier normalisé par le CO (gauche) et rose de pollution (droite) du facteur PMF F4

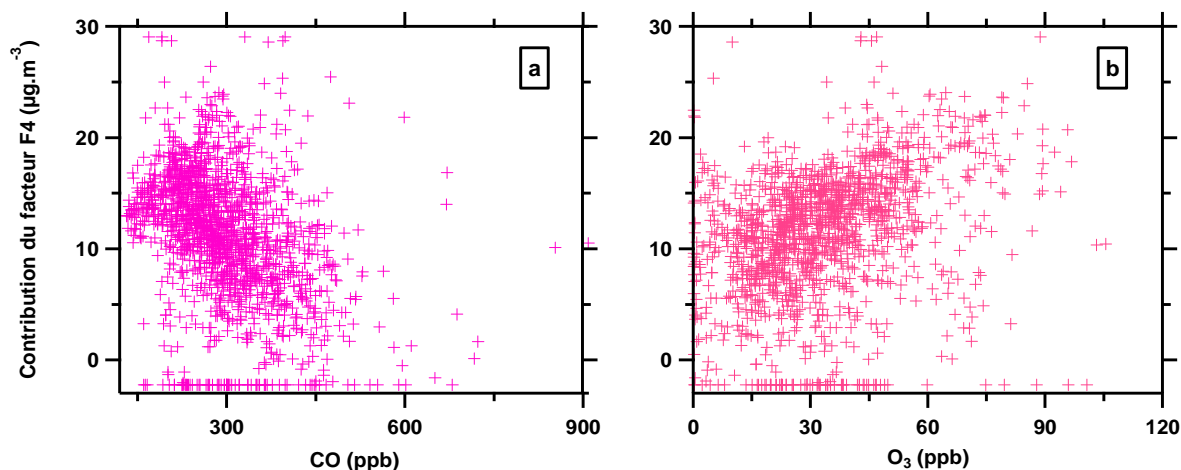


Figure 108 : Corrélations entre le facteur F4 et CO (a) et l'ozone (b)

Les maxima de contribution étant observés la nuit et le jour, la rose de pollution du facteur F4, qui est associée aux espèces secondaires, est caractérisée par une dispersion importante des contributions entre les différents secteurs (figure 107). Cependant, une légère prépondérance des contributions associées aux vents de sud-ouest peut-être observée, les vents de sud-ouest étant les plus fréquents (figure 95).

3.2.5. Sources anthropiques de COV

Les profils de source des quatre autres facteurs sont caractérisés par des contributions importantes d'hydrocarbures aux origines anthropiques primaires (figure 109). Des combinaisons d'espèces différentes caractérisent cependant chacun de ces facteurs. Les alcanes C₂-C₅, notamment traceurs de sources liées au trafic automobile, comprenant les émissions à l'échappement et celles par évaporation (Jorquera and Rappenglück, 2004; Lau et al., 2010; Gaimoz et al., 2011), contribuent fortement aux facteurs F5 et F7, à hauteur de 35% et 65% de leur contribution totale respectives. Mais F5 se distingue de F7 par une contribution importante de traceurs de sources de combustion automobile (Sauvage et al., 2009; Cai et al., 2010). Ces espèces, l'éthène, le propène et l'acétylène, contribuent effectivement 6 fois plus au facteur F5 qu'au facteur F7, ceux-ci représentant respectivement 5,2% et 0,2% de leurs contributions totales. Dès lors, des différentes sources d'émissions associées au trafic automobile, F7 est plutôt représentatif de la source évaporation. Les facteurs F6 et F8 sont également caractérisés par une contribution significative de l'alcyne et des deux alcènes traceurs des processus de combustion : la contribution totale de F6 est ainsi due à 12,0% à ces espèces, tandis qu'elle est moitié moindre pour F8 (6,2%) ou encore pour F5 (5,2%). Ces trois facteurs sont par ailleurs associés aux espèces aromatiques, qui sont des composés traceurs des sources du

trafic automobile (Borbon et al., 2002; Roukos et al., 2009; Cai et al., 2010; Ling et al., 2011). Les contributions conjuguées du toluène et des m,p-xyliènes à chacun des facteurs F5, F6 et F8 sont comprises entre 4,9% et 8,3%,. Les corrélations entre ces facteurs et CO, traceur anthropique des sources de combustion, confirment l'hypothèse de facteurs F5, F6 et F8 associés aux processus de combustion et d'un facteur F7 indépendant de cette source (figure 110). En effet, des quatre facteurs, F7 est celui qui présente la corrélation la plus faible avec CO ($r^2_{F7}=0,06$). Pour les autres facteurs, si leurs corrélations avec CO sont meilleures ($r^2_{F5}=0,22$; $r^2_{F6}=0,18$ et $r^2_{F8}=0,16$), elles restent peu élevées. Ces corrélations mettent en évidence une dispersion des données selon deux nuages en fonction de l'heure de prélèvement ; le lien entre la contribution des facteurs et le CO évolue donc au cours de la journée. Ainsi, le lien entre la contribution de F5 et le CO est plus élevé la journée que la nuit, l'opposé est observé pour les facteurs F6 et F8.

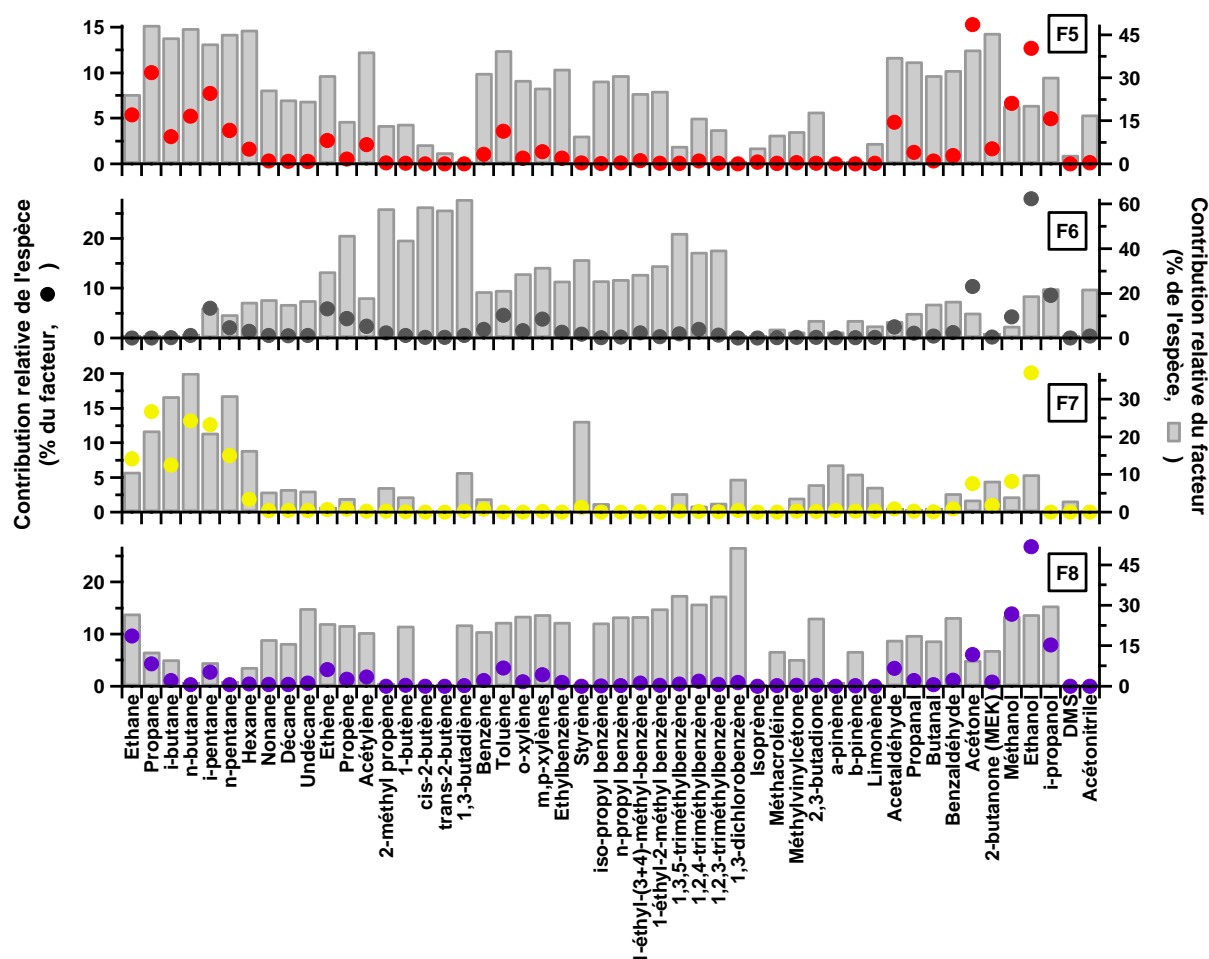


Figure 109 : Profils de source des facteurs PMF F5, F6, F7 et F8

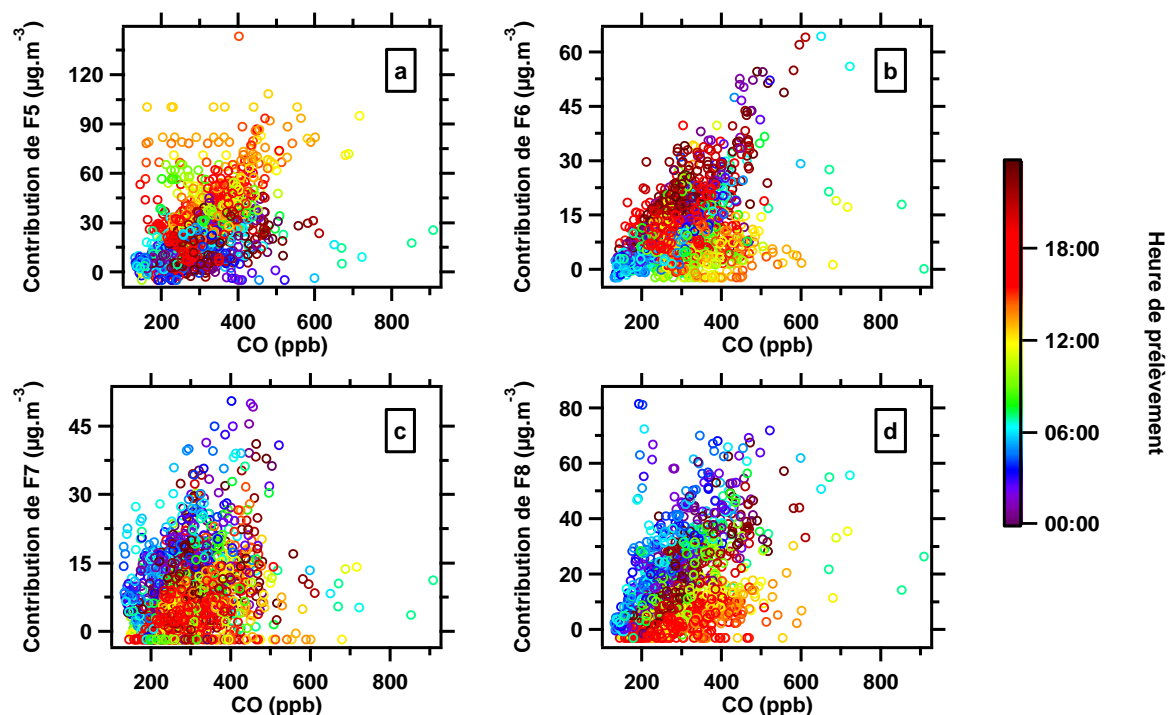


Figure 110 : Corrélation entre les facteurs F5 (a), F6 (b), F7 (c) et F8 (d) et CO en fonction de l'heure de prélèvement

L'évolution journalière contrastée des rapports peut également être observée au travers des profils journaliers normalisés par CO des différents facteurs. Présentés à la figure 111, les profils des facteurs F6, F7 et F8 présentent bien des contributions normalisées moins importantes en journée. Cependant, F6 se distingue des trois autres facteurs par des augmentations de ses contributions normalisées aux heures de pointes, soit entre 6h et 9h le matin et dès 15h l'après-midi. F6 correspondrait donc à une source automobile locale, puisque les augmentations associées aux heures de pointe ne sont pas décalées dans le temps. L'hypothèse de la présence ou de l'absence d'une signature de source liée au trafic automobile peut être testée par la comparaison de rapports d'espèces au sein des différents facteurs à des rapports de COV associés aux émissions par le trafic automobile. Le tableau 27 résume ainsi le rapport des contributions de COV anthropiques primaires obtenus pour les facteurs F5, F6, F7 et F8, ainsi que ceux calculés par Leuchner and Rappenglück (2010) pour le facteur échappement automobile identifié à partir d'analyses PMF de COV mesurés en périphérie de la ville d'Houston (Texas, États-Unis), et des rapports à l'échappement déterminés lors de mesures en tunnel aux États Unis (Jobson et al., 2004, et références incluses). Les rapports sont calculés pour des paires d'espèces aux réactivités identiques, afin de s'affranchir de tout effet de la chimie sur la valeur du rapport (Jobson et al., 2004). Les valeurs des différents rapports d'espèces calculées pour le facteur F6 sont très proches des rapports mesurés à l'échappement automobile, la différence la plus importante

observée entre les références et les données étant de 20% pour le rapport éthylbenzène/toluène. F6 peut donc bien être associé à une source de type trafic automobile locale.

En revanche, les rapports d'espèces associés à F7 ne présentent aucune cohérence avec les données de la littérature, confirmant qu'il s'agit bien là de sources autres que la combustion. Ceux associés à F5 et F8 présentent des écarts importants aux références : le rapport propène/éthène de F5 est 3 fois plus faible que celui calculé par Jobson et al. (2004), tandis que F8 est caractérisé par un rapport i-pentane/n-pentane 3 fois plus élevée que celui déterminé lors de mesures en tunnel (3,25, Jobson et al., 2004). Si ces deux sources restent associées aux processus de combustion, elles peuvent difficilement être associées uniquement au trafic automobile.

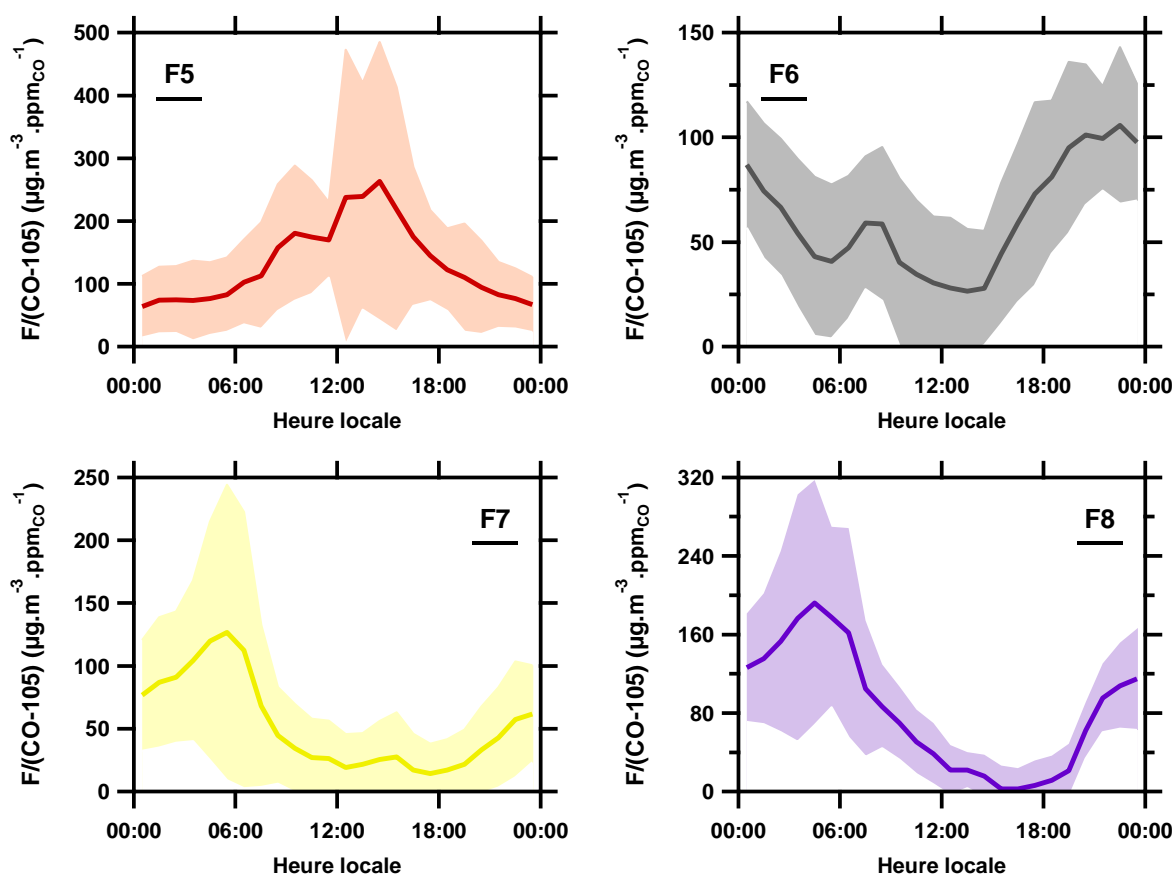


Figure 111 : Profil journalier des facteurs PMF F5, F6, F7 et F8 normalisés par (CO-105) ppb.

Tableau 27 : Rapport d'espèces anthropiques ($\mu\text{g.m}^{-3}/\mu\text{g.m}^{-3}$)

	<i>toluène</i> <i>benzène</i>	<i>o - xylène</i> <i>m, p - xylènes</i>	<i>éthylbenzène</i> <i>toluène</i>	<i>i - pentane</i> <i>n - pentane</i>	<i>propène</i> <i>éthène</i>
F5	3,34	0,45	0,17	2,11	0,14
F6	2,73	0,37	0,24	2,95	0,44
F7	0	0,08	0	1,55	0,78
F8	3,12	0,40	0,20	9,93	0,27
Échappement automobile :					
Leuchner and Rappenglück (2010)	2,60	0,35	0,14	2,90	nd
Jobson et al. (2004)	2,36	0,38	0,18	3,25	0,46
	1,88	0,38	0,20	2,97	0,45

nd: non déterminé

Comme F6, les facteurs F7 et F8 présentent des profils journaliers normalisés caractérisés par des contributions plus élevées la nuit que le jour, mais dont la baisse diurne est nettement plus marquée (figure 111). Le facteur F8 étant composé d'espèces à la réactivité variée (figure 109, annexe 14), la diminution de ses contributions (normalisées) l'après-midi peut être due à la photochimie. Pour ce qui est de F7, sa composition faisant état d'espèces peu réactives (figure 109, annexe 14). La photochimie a un impact limité sur ce facteur et ne peut donc expliquer en totalité ce profil journalier. Puisque ni la chimie ni les effets de dilution n'expliquent le profil journalier de F7, de telles variations indiquent que les émissions de COV par évaporation sont plus intenses la nuit que le jour.

Seul le facteur F5 présente un profil journalier normalisé par CO caractérisé par une augmentation de ses contributions en milieu de journée. Illustrées à la figure 112, les roses de pollution des quatre facteurs sont représentées en fonction de l'âge photochimique, qui a été calculé en appliquant l'équation (60) (chapitre V) à partir des données du 1,2,4-triméthylbenzène et du benzène (Borbon et al., 2013). La rose de pollution du facteur F5 est la seule à présenter les contributions les plus importantes aux masses d'air provenant du sud-ouest (180° - 255°) et dont l'âge photochimique est le plus élevé. F5, qui est principalement composé d'espèces peu réactives (figure 109, annexe 14), est donc associé aux sources de COV(O) lointaines. F5 est donc bien représentatif des émissions urbaines lointaines, vraisemblablement situées à Los Angeles, où principalement les COG les moins réactifs sont transportés jusqu'au site périurbain de Pasadena par les effets de brise de mer diurne, F5 contribuant à expliquer des espèces à la réactivité diverse (figure 109, annexe 14). À l'instar de F5, F7 est également constitué d'espèces peu réactives (figure 109, annexe 14). Mais la rose de pollution du facteur des sources d'évaporation n'indique aucune corrélation avec un secteur de vent précis, les

contributions les plus élevées étant indifféremment observées entre les secteurs. On en déduit alors que les émissions par évaporations sont locales.

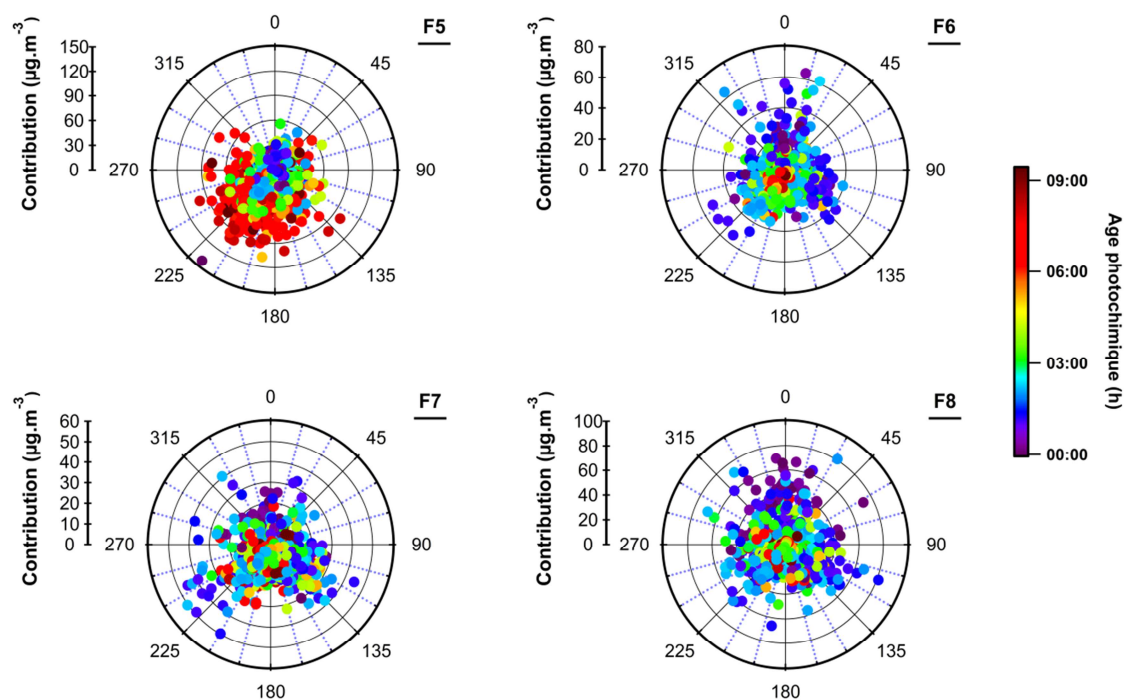


Figure 112 : Rose de pollution des facteurs F5, F6, F7 et F8 représentées en fonction de l'âge photochimique

La rose de pollution du facteur F6 de la source trafic automobile local ne présente pas de secteur de vent privilégié. En revanche, elle met en évidence une anti-corrélation entre les contributions du facteur et l'âge photochimique, les premières diminuant lorsque le second augmente, confirmant que ce facteur est des plus sensibles à la photochimie.

De la même façon, la rose de pollution du facteur F8 n'indique pas de réel secteur de vent privilégié. D'ailleurs, elle ne présente pas non plus de corrélation avec l'âge photochimique des masses d'air. Si la nature des facteurs F5, F6 et F7 a pu être définie, celle du facteur F8 apparaît plus difficile à préciser à partir des éléments étudiés jusqu'alors. Alors que F8 étaient associées à des sources de combustion suite à l'étude de son profil de source (figure 109), les rapports de contributions d'espèces, à l'exception de celui des pentanes, semblent indiquer une combustion liée au trafic automobile (tableau 27). Le rapport des contributions des pentanes est grandement différent de ceux relevés dans la littérature, en raison de la faible contribution du n-pentane qui tend vers 0, affectant alors la

significativité de ce rapport. Dès lors, F8 est vraisemblablement représentatif des processus de combustion liés au trafic automobile.

3.3. Résumé des sources des COG en périphérie de Los Angeles

Les caractéristiques des 8 facteurs de source PMF du carbone organique gazeux mesuré à Pasadena, en périphérie de Los Angeles, sont récapitulées au tableau 28. Des contributions de sources locales et transportées depuis Los Angeles/lointaines ont été mises en évidence comme pouvaient le suggérer les profils diurnes de concentrations. Ce sont ainsi trois sources naturelles et quatre autres anthropiques primaires qui ont été identifiées comme contribuant à la présence des COV en périphérie de Los Angeles. Un facteur associant espèces secondaires et composés au temps de vie atmosphérique a par ailleurs été déterminé.

Tableau 28 : Caractérisation des facteurs de source PMF des COV(O) mesurés à Pasadena

Facteur	Source de COV(O)	Caractéristiques
F1	Isoprène	Source biogénique locale ; faible contribution de la source anthropique d'isoprène
F2	Terpènes	Source biogénique locale dont forêt nationale d'Angeles
F3	DMS	Transporté depuis l'océan
F4	COV secondaires et composés peu réactifs	
F5	Émissions urbaines	Transporté : COV(O) émis à Los Angeles et transporté dans le panache la journée jusqu'à Pasadena
F6	Trafic automobile local	Source locale
F7	Évaporation de carburant	Source locale
F8	Trafic automobile	

La figure 113 présente la contribution moyenne relative de chacun des huit facteurs au carbone organique gazeux total. La prépondérance des facteurs anthropiques primaires est nette, les quatre facteurs F5, F6, F7 et F8 représentant 69,6% des émissions des COV(O) totaux. Cette importance traduit celle de la source automobile, puisque chacun de ces quatre facteurs y est associé. Ce résultat est en très bon accord avec les précédentes études des sources des COV qui ont été menées dans la périphérie de cette même agglomération de Los Angeles, à Azusa, ville située au nord-est de la

mégapole et à l'est de Pasadena. Ainsi, Brown et al. (2007) ont attribué aux sources mobiles 80% des émissions des COV mesurés durant trois étés (2001 à 2003). Brown et al. (2007) avaient eux-mêmes déjà observé une telle cohérence avec des études précédentes, datant même de 1981. Les sources de COV(O) semblent donc ne pas avoir changé en près de 30 ans, ce qui a également été observé par Borbon et al. (2013) qui placent le trafic automobile en tête des émissions de COV(O) dans la mégapole et son agglomération.

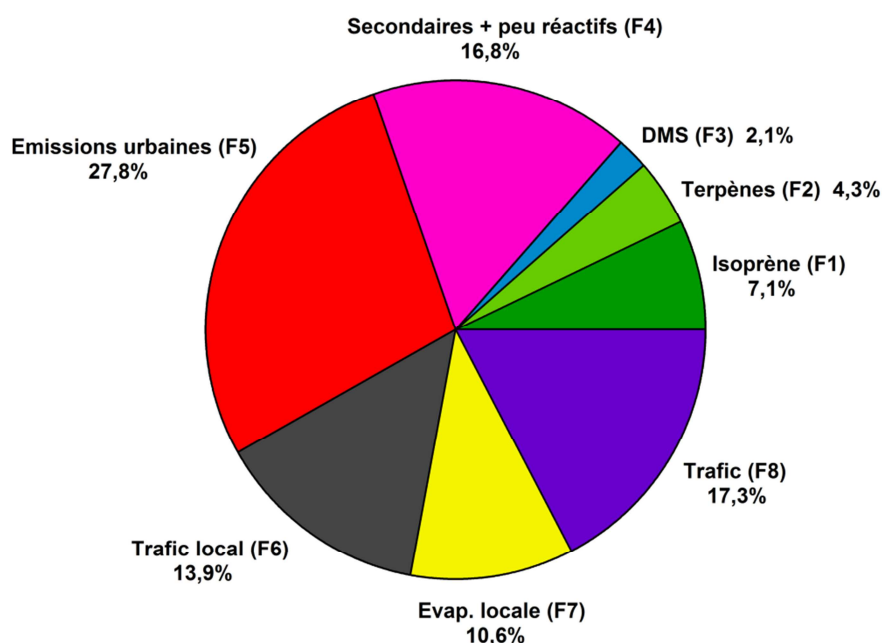


Figure 113 : Contribution relative moyenne (% de masse) des facteurs de source PMF au carbone organique gazeux total mesuré à Pasadena

Le facteur secondaire ici identifié présente la contribution la plus importante après les quatre facteurs anthropiques, puisqu'il représente 16,8% des COG totaux. La contribution relative des facteurs biogéniques s'élève à 11,4%, celle de la seule source d'isoprène, également identifiée par Brown et al. (2007), étant de 7,1%. Le facteur associé aux émissions de DMS (F3) est enfin celui qui contribue le moins aux COG totaux.

Ces différences de contribution sont également visibles à partir des séries temporelles des facteurs, qui sont illustrées à la figure 114. Les facteurs terpènes (F2) et DMS (F3) sont ainsi remarquables par leurs faibles contributions mais aussi par des augmentations ponctuellement importantes de celles-ci. Les contributions du facteur terpènes peuvent passer de près de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à près de $70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en l'espace d'une journée. Si F1, le facteur associé aux émissions de composés biogéniques d'isoprène, présente des contributions plus élevées que les facteurs terpènes (F2) et DMS (F3), ses contributions varient de façon moins importante, bien que les périodes allant du 30 mai au

10 juin et du 13 juin au 16 juin soient caractérisées par des contributions plus élevées que sur le reste de la campagne. Des variations des contributions sont également observées pour les 5 autres facteurs, mais elles sont moins évidentes que celles précédemment discutées. Par ailleurs, aucune variation des contributions n'est à noter entre les jours de la semaine et les weekends, ces derniers étant identifiés par un fond gris à la figure 114. Des variations des concentrations en NO_x et en O_3 selon le jour de la semaine ont cependant été observées, les NO_x diminuant et l' O_3 augmentant durant le weekend (Pollack et al., 2012).

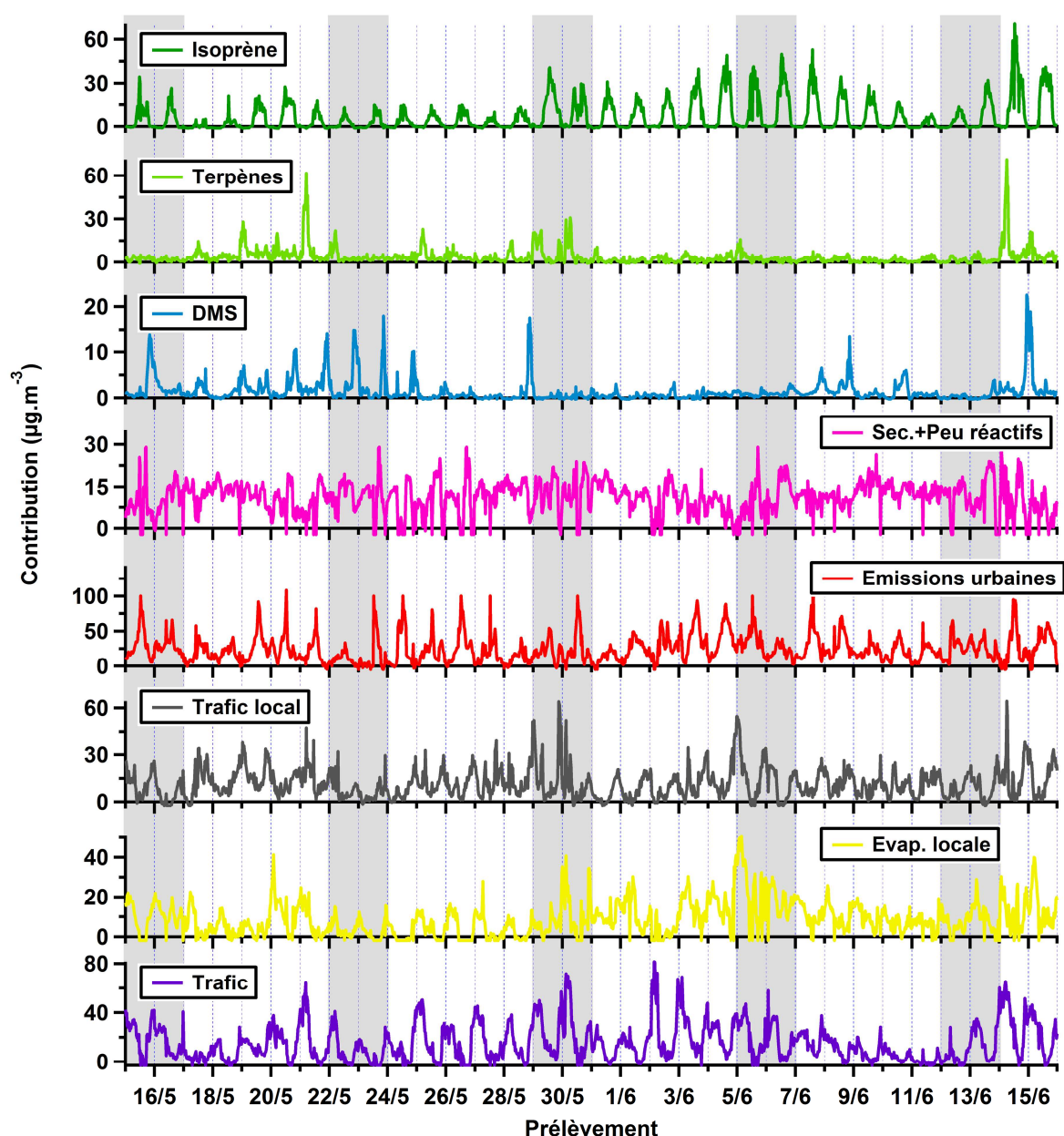


Figure 114 : Série temporelle des 8 facteurs PMF de la solution optimale pour les COV(O) mesurés à Pasadena ; les périodes caractérisées par un fond gris identifient les weekends du reste de la semaine

Pour la plupart des facteurs, les profils journaliers précédemment présentés sont nettement visibles à la simple étude de leur série temporelle, et ce même pour les facteurs aux contributions peu élevées. C'est ainsi que les profils journaliers des facteurs représentatifs des émissions d'isoprène (F1), de composés secondaires et de COG au temps de vie atmosphérique long (F4) et des émissions urbaines (F5) sont caractérisés par des contributions plus élevées la journée que la nuit, au contraire des cinq autres facteurs. Au-delà de l'intensité des émissions, c'est celle des processus de chimie et/ou de transport, qui connaissent des variations journalières importantes, qui peuvent aboutir à de tels profils journaliers contrastés. L'influence de ces processus peut être observée sur l'intensité des sources. Buzcu et Frazer (2006) ont pu observer différentes contributions de source en appliquant le PMF à l'ensemble des données de COV et aux seules données nocturnes, sans que la typologie des sources soit modifiée. Les contributions variables selon le moment de la journée ont alors été imputées aux effets de la chimie. Dans le cas de CalNex, alors que la chimie influence sans aucun doute les concentrations de carbone organique gazeux et compte tenu des variations de la direction du vent arrivant à Pasadena, des analyses PMF des données de COV discriminées selon la direction des vents ou l'heure de prélèvement, les deux étant liées, permettraient une meilleure quantification de la contribution des sources locales et peut-être même l'identification de nouvelles sources.

4. Approche *a priori* : calcul d'un potentiel de formation d'AOS à partir des facteurs PMF

Les sources de COV(O) à présent identifiées, il est intéressant d'évaluer dans quelle mesure celles-ci peuvent contribuer à la formation d'AOS. Pour cela, la méthode prédictive de formation d'AOS, détaillée au chapitre V (paragraphe 2) est ici appliquée : à partir des rendements de formation d'AOS des COV(O), Y , le rendement de formation d'AOS caractéristique d'un facteur est alors calculé au moyen de l'équation (68) (chapitre V), avant de déterminer la contribution relative de chaque facteur à la formation d'AOS à partir de l'équation (69) (chapitre V). Cette même démarche est également suivie en utilisant le potentiel de formation d'AOS caractéristique des zones urbaine et périurbaine, SOAP (Derwent et al., 2010), pour pouvoir réellement identifier les facteurs les plus influents dans la formation d'AOS. Les annexes 19 et 20 présentent le rendement de formation d'AOS par espèce ainsi que le rendement de formation d'AOS de chaque facteur, à partir des Y et des SOAP respectivement.

La figure 115 présente les contributions relatives moyennes de chacun des facteurs. Un bon accord entre les contributions calculées à partir de Y et celles obtenues à partir du SOAP peut être observé, les contributions obtenues étant du même ordre de grandeur. Les contributions relatives moyennes à la formation d'AOS calculées pour le facteur de source des terpènes (F2) sont plus élevées lorsqu'elles

sont déterminées à partir des rendements Y qu'à partir des SOAP. Ce dernier indice considère effectivement que les espèces biogéniques contribuent de façon négligeable à la formation d'AOS en zone urbaine (Derwent et al., 2010), alors que les espèces terpéniques sont de forts précurseurs d'AOS (Lee et al., 2006a; Ng et al., 2007a). Inversement, la contribution moyenne du facteur évaporation (F7) est plus importante quand elle est déterminée à partir des SOAP, les alcanes légers le composant étant caractérisés par des rendements de formation d'AOS Y nuls (Seinfeld and Pandis, 1998) et des potentiel de formation d'AOS SOAP différents de zéro (Derwent et al., 2010).

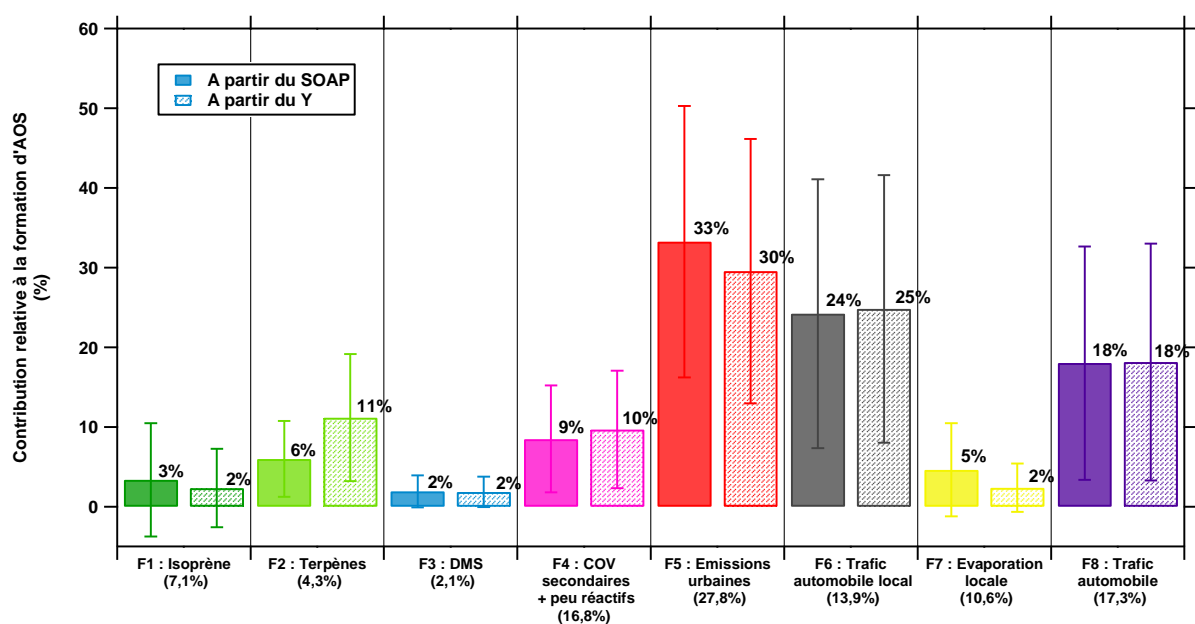


Figure 115 : Contributions relatives moyennes à la formation d'AOS, déterminés à partir des Y ou des SOAP, des huit facteurs de source du carbone organique gazeux identifiés à Pasadena pour la campagne CalNex. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur la moyenne. Près de la nomenclature des facteurs : la contribution relative des facteurs au carbone organique gazeux ; près du coin droit en haut de chaque histogramme : la contribution relative des facteurs à la formation d'AOS.

Trois facteurs de source se distinguent par leur forte contribution à la formation d'AOS. Il s'agit de trois des quatre facteurs anthropiques, à savoir les facteurs F5 (émissions urbaines), F6 (échappement automobile local) et F8 (trafic automobile). Les contributions fortes de ces facteurs sont tout à fait cohérentes avec les espèces renseignées, puisque, au regard du jeu de données du carbone organique mesuré à Pasadena lors de CalNex, les COV aromatiques sont les espèces les plus abondantes mais aussi des précurseurs d'AOS des plus efficaces (Odum et al., 1996; Seinfeld and Pandis, 1998; Ng et al., 2007b). Par ailleurs, la volatilité des espèces ne varie que dans le cadre de la définition des espèces volatiles, leur concentration de saturation C^* étant supérieure à $10^6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (De Gouw et al., 2011).

Cette homogénéité des volatilités entre les espèces font alors des sources de COV(O) les plus intenses les sources précurseurs d'AOS les plus importantes : F5 (émissions urbaines), F6 (échappement automobile local) et F8 (combustion) expliquent à elles trois près des trois quarts de la quantité totale d'AOS à former, soit 73% ou 75% en considérant respectivement les rendements de formation Y et les SOAP.

5. Les sources des COG à Paris et Los Angeles en été

Les analyses PMF menées sur les COG mesurés lors des campagnes MEGAPOLI été et CalNex ont permis d'identifier respectivement 5 et 8 facteurs associés à des signatures de source. Comparer les facteurs d'une campagne à l'autre, obtenus en des sites périurbains de deux mégapoles différentes, n'est pas chose aisée notamment parce que les bases de données sont différentes. Vingt-quatre espèces ont été communément mesurées à chacune des campagnes. Les espèces constituant la base de données de CalNex sont plus "conventionnelles" que celles renseignées au SIRTAs : non seulement 70% des COG mesurés sont des hydrocarbures, mais en plus les sources des différents COG sont dans l'ensemble bien connues. En effet, de nombreuses espèces traceurs de source ont été mesurées lors de la campagne CalNex, tels que l'éthène, le propène et l'acétylène. Pour ce qui est de la base de données constituée lors de la campagne MEGAPOLI été, les COG sont plus hétérogènes, puisque 52% des espèces mesurées sont des hydrocarbures, le reste étant des COVO. Par ailleurs, la base de données MEGAPOLI été est constituée d'espèces qui n'ont alors jamais été intégrés à des analyses PMF, à savoir les alcanes à la volatilité intermédiaire et les n-aldéhydes composés de plus de 6 atomes de carbone. Dès lors, des facteurs différents ont été identifiés pour chacune des campagnes. Même lorsque des facteurs communs aux deux bases de données sont identifiés, leurs profils de source sont bien différents en raison de la diversité des espèces renseignées. De plus, parmi les COG mesurés au SIRTAs, peu de traceurs de source ont été mesurés, les hydrocarbures légers C₂-C₃, traceurs de source anthropiques, faisant particulièrement défaut. La caractérisation des facteurs PMF des COG mesurés à Pasadena est alors plus fine que celle des facteurs PMF de la base de données MEGAPOLI été ; les émissions par évaporation et par combustion liées au trafic automobile n'ont pas pu être distinguées et sont regroupées sous un seul facteur (F1-E).

Au-delà de la composition des jeux de données des COG, les caractéristiques du site de mesure ont une influence importante sur la définition des facteurs, et donc leur identification. En effet, si les sites de Pasadena et du SIRTAs sont tous deux des sites périurbains d'une mégapole, ils ont été influencés différemment par ces grands centres urbains. Lors de la campagne CalNex, le site de mesure recevait les masses d'air en provenance de Los Angeles selon des variations quotidiennes régulières. Le régime de vent était bien établi au contraire de celui caractérisant la campagne MEGAPOLI été. En effet, le

site du SIRTA était soumis épisodiquement à l'influence de différents types de masses d'air qui s'étendait jusqu'à l'échelle régionale. Entre le 3 juillet et le 31 juillet 2009, aucune masse d'air en provenance de Paris n'est arrivée au SIRTA. Les concentrations des polluants ont alors été fortement impactées par ces mouvements de masse d'air, notamment, et sont donc apparues bien inférieures à celles relevées à Pasadena lors de la campagne CalNex. Les concentrations plus faibles ont alors entraîné des incertitudes plus importantes sur les données, et donc une définition des facteurs PMF plus difficile.

Finalement, si la comparaison des résultats des analyses PMF des jeux de données des COG établis pour les campagnes MEGAPOLI été et CalNex ne permet pas de statuer sur l'importance des sources d'émission d'une mégapole à l'autre, elle permet de déterminer les causes et les conséquences que peut avoir toute une stratégie de mesure, que ce soit au niveau du choix des espèces mesurées que celui du site de mesure. Finalement, la base de données idéale pour une caractérisation optimale des COG en un site périurbain peut être imaginée sur la base de cette comparaison. Celle-ci serait une combinaison des deux bases de données, le point fort celle constituée lors de la campagne CalNex étant les alcanes C₂-C₃ traceurs de sources anthropiques, celui de la base de données MEGAPOLI été étant les espèces peu renseignées dont les COV-I. Enfin, idéalement, les mesures de l'ensemble des COG seraient caractérisées par des résolutions temporelles fines, afin non seulement d'avoir un nombre important de données pour les analyses PMF mais aussi de pouvoir profiter des dynamiques d'évolution temporelles des espèces.

6. Conclusions

Au cours de la campagne de mesure menée dans le cadre du projet américain CalNex, 51 COV(O) ont été mesurés par GC-MS à Pasadena, site périurbain de la mégapole de Los Angeles. Le site est fortement soumis à un régime de vent journalier régulier, caractérisé par des effets de brise de mer le jour et de brise de terre la nuit, mais également par une chimie photo-oxydante. Finalement, tel que lors des campagnes MEGAPOLI, l'influence du transport des masses d'air et de la chimie peut être observée sur les COV(O) mesurés, grâce notamment aux profils journaliers de ces derniers.

Des analyses PMF ont été appliquées à 50 des 51 COV(O) mesurés. Huit facteurs qui ont pu être associés à des typologies de source : 3 sources naturelles (DMS : 2,1%, terpènes : 4,3% et isoprènes : 7,1%), une source regroupant des COV secondaires et d'autres à longue durée de vie (16,8%) et enfin 4 sources anthropiques primaires (émissions urbaines : 27,8%, trafic automobile local : 13,9%, évaporation locale : 10,6% et trafic automobile : 17,3%). Les sources anthropiques

dominent donc les émissions des COV(O), puisqu'elles représentent 69,6% de leurs émissions à Pasadena.

À partir des facteurs de sources identifiés par les analyses PMF, la quantité d'AOS pouvant être formée par les différentes typologies de source du COV(O) ont été déterminées, à partir des rendements de formation d'AOS et de l'indice SOAP. Les résultats de cette estimation indiquent que les quantités d'AOS les plus importantes seront potentiellement formées par les sources qui émettent le plus d'espèce gazeuses, soit les sources combustion transporté, le trafic automobile et la source combustion avec respectivement 33% (30%), 24% (24%) et 18% (18%) d'AOS formé estimé à partir du SOAP (Y). Seul un quart de la formation de l'AOS serait alors lié aux cinq autres facteurs sources de COG.

La comparaison des facteurs PMF associés aux campagnes MEGAPOLI été et CalNex identifie deux signatures de source communes aux deux campagnes, à savoir celle du trafic automobile et celle des émissions des terpènes. Cependant, mêmes communs, la comparaison des facteurs ne peut être pertinente du fait des espèces différentes mesurées en chacun des deux sites périurbains. Seule l'analyse des bases de données constituées des seules espèces communes aux deux campagnes légitimerait une telle comparaison Et malgré cela, les facteurs obtenus garderont certainement l'empreinte propre à chacun des sites de mesure, comme celle des régimes de vent qui diffèrent grandement d'un site à l'autre.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Produit secondaire issu de l'oxydation de composés organiques gazeux (COG), l'aérosol organique secondaire (AOS) est l'objet de nombreuses études en raison de ses impacts à la fois sur la qualité de l'air et le bilan radiatif terrestre. Malgré l'impact avéré de l'AOS sur le système atmosphérique, les quantités d'AOS formées sont fortement sous-estimées par les modèles aux différentes échelles spatiales : en zones urbaine et périurbaine, rurale ou remote. Les causes sont d'une part les incertitudes liées aux émissions primaires et à la nature de ses précurseurs organiques gazeux, et d'autre part la méconnaissance de ses processus de formation. Or, ces connaissances sont essentielles notamment pour une estimation juste des quantités d'AOS formées et, de fait, de leurs impacts. Mon travail de thèse s'inscrit donc dans une meilleure compréhension de la formation de l'AOS à l'échelle urbaine à partir des observations in-situ de composés organiques gazeux et particulaire. Les objectifs ont été :

- d'identifier et de quantifier l'importance relative des sources urbaines de composés organiques gazeux, précurseurs de l'AOS
- d'estimer l'impact potentiel des composés organiques gazeux sur la formation de l'AOS à l'échelle urbaine

Les observations des composés organiques ont été celles principalement collectées en deux sites périurbains des mégapoles de Paris et Los Angeles dans le cadre des campagnes intensives des programmes MEGAPOLI et CALNEX, respectivement. Pour répondre aux objectifs de la thèse, les données utilisées rassemblent les concentrations des indicateurs de la qualité de l'air (CO, ozone, NO_x), les paramètres météorologiques et les concentrations de composés organiques gazeux et particulaire. Dans le cadre du projet MEGAPOLI, j'ai pris en charge sur le terrain, à l'observatoire périurbain du SIRTA, puis au laboratoire, la mise en œuvre des dispositifs analytiques de prélèvement et d'analyse des COG. Dans le cadre du projet CALNEX, j'ai établi une collaboration avec les équipes de la NOAA (*National Oceanic and Atmospheric Administration*) qui m'a permis d'accéder aux données de la campagne grâce à l'obtention d'une bourse d'échange franco-américaine Fulbright. À partir de cet ensemble d'observations, j'ai mis en place différentes analyses et un modèle statistique sources-récepteur (PMF) pour répondre aux deux objectifs de la thèse.

o Bilan métrologique dans le cadre des campagnes MEGAPOLI

Dans le cadre du projet européen MEGAPOLI, les COG ont été mesurés au cours de deux campagnes, la première en juillet 2009, la seconde en janvier-février 2010, en un site urbain de fond (le LHVP) et un site périurbain (le SIRTA) de l'agglomération parisienne. Comme nous souhaitons étudier l'influence des COG sur la formation d'AOS, nous avons mené nos mesures de COG au SIRTA, qui est considéré comme un site récepteur ; le LHVP est quant à lui considéré comme étant un site source. Nous avons mesuré des espèces gazeuses diverses au SIRTA : des COG anthropiques caractéristiques de sources anthropiques associées aux milieux urbains, des COG terpéniques possibles traceurs de sources biogéniques et des COG oxygénés. Les COG mesurés étaient constitués de 4 à 16 atomes de carbone, certains composés à la volatilité intermédiaire ont ainsi été prélevés. Les COG mesurés comptaient quelques précurseurs importants d'AOS. La détermination des concentrations des COG s'est déroulée en trois grandes étapes :

- Les COG ont été mesurés au SIRTA soit de façon directe, par un GC-FID on-line, soit de façon indirecte, grâce à un préleveur automatique ayant permis l'échantillonnage actif trihoraire d'espèces sur des cartouches d'adsorbant. Au total, ce sont 500 cartouches de Carbopack B et C et 500 autres de DNPH qui ont été échantillonnées au cours des deux campagnes MEGAPOLI.
- La conservation des composés dans les cartouches de Carbopack B et C a été évaluée sur des durées de 3 mois, 9 mois et 12 mois de conservation au laboratoire. Sur l'ensemble des familles chimiques des COG mesurés, les composés aromatiques et les alcanes volatils présentent une stabilité de $\pm 20\%$ environ après 12 mois de conservation. Les aldéhydes, les terpènes et les alcanes à la volatilité intermédiaire présentent quant à eux des conservations plus médiocres de leurs concentration pouvant diminuer jusqu'à 70% après un an de conservation.
- La qualité des mesurées réalisées a été évaluée au travers de l'incertitude sur la concentration, qui a été estimée pour les différents COG prélevés par adsorption sur cartouche, ces données étant indispensables lors de l'application du modèle sources-récepteur. Une méthode d'estimation de l'incertitude de mesure intégrant les différentes étapes de prélèvement de d'analyse a été mise en œuvre pour chacun des types d'adsorbant. Il a ainsi été possible de hiérarchiser les différentes sources d'incertitudes. Ainsi, la linéarité sur les courbes d'étalonnage ou la sélectivité des pics est la source d'incertitude la plus importante pour les mesures sur cartouches de DNPH ; pour les mesures sur Carbopack B et C, la linéarité et la reproductibilité des analyses présentent les incertitudes les plus élevées. Finalement, l'incertitude relative sur la concentration des composés prélevés est comprise entre 2,0% et

12,0% pour les COG adsorbés sur DNPH, et 4,0% et 32,6% pour les COG prélevés sur cartouche de Carbopack B et C.

o Bilan des déterminants des COG en zone urbaine

Les teneurs en COG aux sites périurbains des mégapoles de Paris et de Los Angeles dépendaient de trois déterminants : le transport et la météorologie, les émissions et la chimie des espèces. Constituant principalement le déterminant transport et météorologie, les masses d'air arrivant au SIRTA ont pu être classées selon trois grands types : des masses d'air d'origine océanique, "océaniques propres" et "océaniques polluées", et enfin des masses d'air "continentales". Les vents océaniques ont largement prédominé lors des campagnes MEGAPOLI, le SIRTA se trouvant rarement sous l'influence directe de l'agglomération parisienne. Au cours de la campagne CalNex, des masses d'air suivant un rythme régulier selon les effets de brise de terre et de mer arrivaient au site de mesure périurbain. Le site s'est ainsi trouvé sous l'influence directe de la mégapole de Los Angeles, et ce de façon quotidienne. En termes de teneurs en COG, elles étaient bien plus élevées au site périurbain de Los Angeles qu'au SIRTA : les concentrations en toluène étaient trois fois plus importantes lors de CalNex que lors de MEGAPOLI été. Pour le site parisien, les teneurs en COG sont d'ailleurs plus proches de celles mesurées en des sites ruraux qu'en des sites urbain ou périurbain. Les alcanes à la volatilité intermédiaire C₁₂-C₁₆ ont présenté des teneurs faibles au SIRTA, plus particulièrement durant la campagne MEGAPOLI hiver. Sensibles aux changements de température en raison de leur partition plus facile entre les phases gazeuse et particulaire, les concentrations hivernales moyennes des COV-I pouvaient être 13 fois moins élevées l'hiver que l'été. Comparées aux concentrations en toluène, les concentrations en COV-I étaient en moyenne jusqu'à 160 fois moins élevées lors de MEGAPOLI hiver, avec des teneurs proches des limites de détection.

o Bilan des sources d'émissions des COG en zone urbaine

Les émissions des COG mesurés au SIRTA lors de chaque campagne MEGAPOLI ainsi qu'au cours de la campagne CalNex ont été étudiées au moyen d'une analyse multi-variée menée avec le modèle PMF. Sept et cinq signatures de source ont été identifiées pour les COG mesurés respectivement lors des campagnes MEGAPOLI hiver et été. La solution optimale des données des COG mesurés lors de CalNex est composée de huit facteurs. Les facteurs PMF des COG mesurés lors des campagnes MEGAPOLI étaient dominés par les profils "sources lointaines" et "COVO", ce dernier facteur étant un mélange avec des sources d'évaporation pour le facteur estival. Ces deux facteurs représentaient respectivement 49% et 24% des COG mesurés lors de MEGAPOLI été, et 33%

et 24% des COG hivernaux. Pour ce qui est des COG mesurés lors de la campagne CalNex, ceux-ci étaient fortement associés aux facteurs anthropiques représentatifs, notamment, des activités liées au trafic automobile ; ces facteurs contribuaient à 70% aux émissions des COG mesurés. Les résultats des analyses PMF pour les COG de Los Angeles pour les COG mesurés lors de MEGAPOLI été au SIRTA sont donc peu comparables en raison des différents régimes de vent influençant chacun des sites de mesure : le site périurbain du SIRTA a peu souvent été sous l'influence des masses d'air de Paris, au contraire du site périurbain de Los Angeles qui recevait quotidiennement les masses d'air chargées en COG primaires émis par la mégapole. Les facteurs associés au trafic automobile identifiés pour les COG mesurés au SIRTA contribuaient finalement très peu aux COG totaux par rapport aux facteurs caractérisant les COG mesurés lors de CalNex. En revanche, l'hiver, les COG ont pu être fortement associés au facteur des sources anthropiques "chauffage domestique". La contribution de ce facteur hivernal s'élève à 20% des COG totaux. Ce facteur illustre les variations saisonnières auxquelles sont soumises les sources de COG au SIRTA, ce facteur ayant été identifié uniquement pour les COG en hiver.

o Bilan de l'impact des COG sur la formation de l'AOS urbain

Par l'application de deux approches d'estimation, nous avons réussi à expliquer 44,8% de la quantité d'AOS mesurée au SIRTA durant la campagne MEGAPOLI été. De la même façon que les études passées, on sous-estime donc de façon importante la quantité d'AOS. Cependant, contrairement aux études antérieures, l'estimation a été améliorée par la prise en compte de COV-I en plus des composés aromatiques. Les COV-I sont donc apparus comme des précurseurs d'AOS potentiellement plus importants que les espèces aromatiques en zone urbaine, ou que les composés biogéniques, même si la prise en compte de ces derniers composés, notamment les terpènes, a été limitée dans nos approches. L'étude comparative des séries temporelles de l'AOS mesuré au SIRTA et de l'AOS estimé a cependant permis d'associer les sous-estimations aux espèces biogéniques et plus précisément au transport longue distance de l'AOS d'origine biogénique depuis le sud-ouest de la France.

Un potentiel de formation d'AOS a également été déterminé pour tous les facteurs PMF des analyses des COG mesurés durant les campagnes MEGAPOLI été et CalNex. Les facteurs liés aux émissions primaires anthropiques, à savoir le facteur "trafic automobile" pour MEGAPOLI été, et les facteurs "les émissions urbaines", "le trafic automobile local" et "la combustion" pour CalNex, dominent la formation d'AOS. Pour MEGAPOLI été, le facteur "COVO et évaporation" présente également un potentiel de formation d'AOS important. Finalement, le trafic automobile est une source d'AOS importante même si elle ne domine pas les émissions de COG.

À ce jour, aucune étude n'a porté sur les COV-I et leur impact sur l'AOS à partir d'observations sur le terrain. Les études menées dans le cadre de cette thèse ont permis de mettre en évidence le rôle important des COV-I et de confirmer leur importance en tant que précurseur d'AOS. Les conclusions de ce travail de thèse encouragent fortement la mesure systématique de COV-I. Ces composés restent très peu mesurés, notamment en phase gazeuse, notamment parce qu'il est difficile de mesurer des composés pouvant facilement se partager entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Il faudrait alors développer des méthodes de prélèvement pour la mesure de ces composés. Idéalement, il s'agirait de mesures directes de COV-I afin d'éviter de conserver des échantillons et finalement avoir des résultats tributaires de la durée des analyses. La mesure directe idéale étant difficile à envisager, l'analyse des échantillons dans un délai de l'ordre de un à deux mois serait cependant particulièrement importante. Afin de renseigner le plus finement les composés, la résolution temporelle des mesures serait inférieure à 3 heures, et devrait alors présenter des limites de détection basses pour pouvoir mesurer les COV-I qui sont peu concentrés.

Si l'importance des COV-I primaires sur la formation d'AOS a été démontrée au cours de ce travail, seulement la moitié de la quantité d'AOS est expliquée. Par ailleurs, nous n'avons pu déterminer le rôle des espèces terpéniques sur la formation d'AOS mesuré au SIRT. Il faudrait alors développer une approche permettant de comparer la contribution effective des composés anthropiques primaires et des terpéniques. Finalement, de nouvelles mesures de l'ensemble de ces COG, complétés par des traceurs de sources, parmi lesquels l'acétylène, l'éthène et le propène, doivent être à nouveau menées en des sites périurbains, d'une part pour étudier d'avantage la formation d'AOS en lien avec les COG, mais également pour mieux identifier les sources d'émission des différents COG. La mesure de COG traceurs de source permettrait certainement d'identifier de façon plus précise les signatures de sources associées aux alcanes COV-I, mais également celles associées aux COVO.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFNOR: Guide pratique d'utilisation pour l'estimation de l'incertitude de mesure des concentrations en polluants dans l'air ambiant - Partie 5 : Estimation des incertitudes de mesurages de benzène réalisés sur site par pompage suivis d'une désorption thermique et d'une analyse chromatographique en phase gazeuse, **2008**.
- Aiken, A. C., De Foy, B., Wiedinmyer, C., DeCarlo, P. F., Ulbrich, I. M., Wehrli, M. N., Szidat, S., Prevot, A. S. H., Noda, J., Wacker, L., Volkamer, R., Fortner, E., Wang, J., Laskin, A., Shutthanandan, V., Zheng, J., Zhang, R., Paredes-Miranda, G., Arnott, W. P., Molina, L. T., Sosa, G., Querol, X. and Jimenez, J. L.: Mexico city aerosol analysis during MILAGRO using high resolution aerosol mass spectrometry at the urban supersite (T0) – Part 2: Analysis of the biomass burning contribution and the non-fossil carbon fraction, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(12), 5315–5341, doi:10.5194/acp-10-5315-2010, **2010**.
- AIRPARIF: Inventaire régional des émissions en Île-de-France, Année de référence 2010 [online] Available from: http://www.airparif.asso.fr/_pdf/publications/inventaire-emissions-idf-2010-note-121217.pdf, **2012**.
- Alexander, M.: Environmental fate and effects of styrene, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 27(4), 383–410, doi:10.1080/10643389709388504, **1997**.
- 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(16), 5770–5777, doi:10.1021/es062289b, **2007**.
- Allan, J. D., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Williams, P. I., Gallagher, M. W., Jimenez, J. L., McDonald, A. G., Nemitz, E., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Coe, H. and Worsnop, D. R.: Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 2. Measurements of fine particulate chemical composition in two U.K. cities, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D3), n/a–n/a, doi:10.1029/2002JD002359, **2003**.
- Allan, J. D., Williams, P. I., Morgan, W. T., Martin, C. L., Flynn, M. J., Lee, J., Nemitz, E., Phillips, G. J., Gallagher, M. W. and Coe, H.: Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(2), 647–668, doi:10.5194/acp-10-647-2010, **2010**.
- Anderson, H. R.: Air pollution and mortality: A history, *Atmospheric Environment*, 43(1), 142–152, **2009**.
- Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, 86(1), 69–201, doi:10.1021/cr00071a004, **1986**.
- Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*, 34(12–14), 2063–2101, **2000**.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Kerr, J. A., Rossi, M. J. and Troe, J.: Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry, IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, **2001**.

- Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chem. Rev.*, 103(12), 4605–4638, doi:10.1021/cr0206420, **2003**.
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J.: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of Ox, HOx, NOx and SOx species, *Atmos. Chem. Phys.*, 4(6), 1461–1738, doi:10.5194/acp-4-1461-2004, **2004**.
- Aumont, B., Szopa, S. and Madronich, S.: Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9), 2497–2517, doi:10.5194/acp-5-2497-2005, **2005**.
- Aumont, B., Valorso, R., Mouchel-Vallon, C., Camredon, M., Lee-Taylor, J. and Madronich, S.: Modeling SOA formation from the oxidation of intermediate volatility n-alkanes, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(16), 7577–7589, doi:10.5194/acp-12-7577-2012, **2012**.
- Badol, C., Locoge, N., Léonardis, T. and Galloo, J.-C.: Using a source–receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions Part I: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set, *Science of The Total Environment*, 389(2–3), 441–452, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.09.003, **2008**.
- Bahreini, R., Ervens, B., Middlebrook, A. M., Warneke, C., Gouw, J. A. de, DeCarlo, P. F., Jimenez, J. L., Brock, C. A., Neuman, J. A., Ryerson, T. B., Stark, H., Atlas, E., Brioude, J., Fried, A., Holloway, J. S., Peischl, J., Richter, D., Walega, J., Weibring, P., Wollny, A. G. and Fehsenfeld, F. C.: Organic aerosol formation in urban and industrial plumes near Houston and Dallas, Texas, *J. Geophys. Res.*, 114(D7), D00F16, doi:10.1029/2008JD011493, **2009**.
- Bahreini, R., Middlebrook, A. M., Brock, C. A., De Gouw, J. A., McKeen, S. A., Williams, L. R., Daumit, K. E., Lambe, A. T., Massoli, P., Canagaratna, M. R., Ahmadov, R., Carrasquillo, A. J., Cross, E. S., Ervens, B., Holloway, J. S., Hunter, J. F., Onasch, T. B., Pollack, I. B., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., Warneke, C., Davidovits, P., Worsnop, D. R. and Kroll, J. H.: Mass Spectral Analysis of Organic Aerosol Formed Downwind of the Deepwater Horizon Oil Spill: Field Studies and Laboratory Confirmations, *Environ. Sci. Technol.*, 46(15), 8025–8034, doi:10.1021/es301691k, **2012a**.
- Bahreini, R., Middlebrook, A. M., De Gouw, J. A., Warneke, C., Trainer, M., Brock, C. A., Stark, H., Brown, S. S., Dube, W. P., Gilman, J. B., Hall, K., Holloway, J. S., Kuster, W. C., Perring, A. E., Prevot, A. S. H., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Szidat, S., Wagner, N. L., Weber, R. J., Zotter, P. and Parrish, D. D.: Gasoline emissions dominate over diesel in formation of secondary organic aerosol mass, *Geophysical Research Letters*, 39(6), n/a–n/a, doi:10.1029/2011GL050718, **2012b**.
- Bakeas, E. B., Argyris, D. I. and Siskos, P. A.: Carbonyl compounds in the urban environment of Athens, Greece, *Chemosphere*, 52(5), 805–813, doi:10.1016/S0045-6535(03)00257-1, **2003**.
- Balzani Lööv, J. M., Henne, S., Legreid, G., Staehelin, J., Reimann, S., Prévôt, A. S. H., Steinbacher, M. and Vollmer, M. K.: Estimation of background concentrations of trace gases at the Swiss

- Alpine site Jungfrauoch (3580 m asl), *J. Geophys. Res.*, 113(D22), D22305, doi:10.1029/2007JD009751, **2008**.
- Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I. J., Khwaja, H. A., Blake, D. R. and Rowland, F. S.: Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan, *Atmospheric Environment*, 36(21), 3429–3443, **2002**.
- Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I. J., Atlas, E. L., Beyersdorf, A. J., Baker, A. K., Blake, N. J., Yang, M., Midyett, J. R., Novak, B. J., McKeachie, R. J., Fuelberg, H. E., Sachse, G. W., Avery, M. A., Campos, T., Weinheimer, A. J., Rowland, F. S. and Blake, D. R.: Characterization of volatile organic compounds (VOCs) in Asian and north American pollution plumes during INTEX-B: identification of specific Chinese air mass tracers, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 5371–5388, doi:10.5194/acp-9-5371-2009, **2009**.
- Bates, M. S., Gonzalez-Flesca, N., Sokhi, R. and Cocheo, V.: Atmospheric Volatile Organic Compound Monitoring. Ozone Induced Artefact Formation, *Environmental Monitoring and Assessment*, 65(1), 89–97, doi:10.1023/A:1006420412523, **2000**.
- Bertschi, I. T., Jaffe, D. A., Jaeglé, L., Price, H. U. and Dennison, J. B.: PHOBEA/ITCT 2002 airborne observations of transpacific transport of ozone, CO, volatile organic compounds, and aerosols to the northeast Pacific: Impacts of Asian anthropogenic and Siberian boreal fire emissions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D23), n/a–n/a, doi:10.1029/2003JD004328, **2004**.
- Bi, X., Sheng, G., Peng, P., Chen, Y., Zhang, Z. and Fu, J.: Distribution of particulate- and vapor-phase n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban atmosphere of Guangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 37(2), 289–298, doi:10.1016/S1352-2310(02)00832-4, **2003**.
- Blanchard, C. L., Hidy, G. M. and Tanenbaum, S.: NMOC, ozone, and organic aerosol in the southeastern United States, 1999–2007: 2. Ozone trends and sensitivity to NMOC emissions in Atlanta, Georgia, *Atmospheric Environment*, 44(38), 4840–4849, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.030, **2010**.
- Bon, D. M., Ulbrich, I. M., De Gouw, J. A., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, M. L., Baker, A., Beyersdorf, A. J., Blake, D., Fall, R., Jimenez, J. L., Herndon, S. C., Huey, L. G., Knighton, W. B., Ortega, J., Springston, S. and Vargas, O.: Measurements of volatile organic compounds at a suburban ground site (T1) in Mexico City during the MILAGRO 2006 campaign: measurement comparison, emission ratios, and source attribution, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(6), 2399–2421, doi:10.5194/acp-11-2399-2011, **2011**.
- Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J. . and Guillermo, R.: An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, *Atmospheric Environment*, 35(22), 3749–3760, doi:10.1016/S1352-2310(01)00170-4, **2001**.
- Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J. C. and Guillermo, R.: Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources, *Science of The Total Environment*, 292(3), 177–191, doi:10.1016/S0048-9697(01)01106-8, **2002**.

- Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M. and Galloo, J. .: Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air—Part I: source identification, *Atmospheric Environment*, 37(29), 4051–4064, doi:10.1016/S1352-2310(03)00525-9, **2003**.
- Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-Esteve, 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, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, n/a–n/a, doi:10.1002/jgrd.50059, **2013**.
- Boudries, H., Toupance, G. and Dutot, A. L.: Seasonal variation of atmospheric nonmethane hydrocarbons on the western coast of Brittany, France, *Atmospheric Environment*, 28(6), 1095–1112, doi:10.1016/1352-2310(94)90287-9, **1994**.
- Boynard, A., Borbon, A., Leonardis, T., Barletta, B., Meinardi, S., Blake, D. R. and Locoge, N.: Spatial and seasonal variability of measured anthropogenic non-methane hydrocarbons in urban atmospheres: implication on emission ratios, *Atmospheric Environment*, **soumis**.
- Brioude, J., Kim, S.-W., Angevine, W. M., Frost, G. J., Lee, S.-H., McKeen, S. A., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Holloway, J. S., Ryerson, T. B., Williams, E. J., Petron, G. and Fast, J. D.: Top-down estimate of anthropogenic emission inventories and their interannual variability in Houston using a mesoscale inverse modeling technique, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(D20), n/a–n/a, doi:10.1029/2011JD016215, **2011**.
- Brown, S. G., Reid, S. B., Roberts, P. T., Buhr, M. P. and Funk, T. H.: Reconciliation of the VOC and NO_x Emission inventory with Ambient Data in the Houston, Texas Region, *Proceedings of 13th Annual Emission Inventory Conference “Working for Clean Air in Clearwater”*, Clearwater, FL., **2004**.
- Brown, S. G., Frankel, A. and Hafner, H. R.: Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, 41(2), 227–237, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.021, **2007**.
- Butler, T. M., Lawrence, M. G., Gurjar, B. R., Van Aardenne, J., Schultz, M. and Lelieveld, J.: The representation of emissions from megacities in global emission inventories, *Atmospheric Environment*, 42(4), 703–719, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.060, **2008**.
- Buzcu, B. and Fraser, M. P.: Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, *Atmospheric Environment*, 40(13), 2385–2400, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.020, **2006**.
- Buzcu-Guven, B., Brown, S. G., Frankel, A., Hafner, H. R. and Roberts, P. T.: Analysis and Apportionment of Organic Carbon and Fine Particulate Matter Sources at Multiple Sites in the Midwestern United States, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(5), 606–619, doi:10.3155/1047-3289.57.5.606, **2007**.

- Buzcu-Guven, B. and Fraser, M. P.: Comparison of VOC emissions inventory data with source apportionment results for Houston, TX, *Atmospheric Environment*, 42(20), 5032–5043, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.02.025, **2008**.
- Cai, C., Geng, F., Tie, X., Yu, Q. and An, J.: Characteristics and source apportionment of VOCs measured in Shanghai, China, *Atmospheric Environment*, 44(38), 5005–5014, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.059, **2010**.
- Cain, M., Methven, J. and Highwood, E. J.: Quantification of chemical and physical processes influencing ozone during long-range transport using a trajectory ensemble, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(15), 7015–7039, doi:10.5194/acp-12-7015-2012, **2012**.
- Camredon, M. and Aumont, B.: Modélisation de l’ozone et des photooxydants troposphériques. I. L’ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques, *Pollution Atmosphérique*, 193, **2007**.
- Cao, G. and Jang, M.: Effects of particle acidity and UV light on secondary organic aerosol formation from oxidation of aromatics in the absence of NO_x, *Atmospheric Environment*, 41(35), 7603–7613, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.034, **2007**.
- CCFA: Comité des Constructeurs Français d’Automobiles, Analyses et statistiques: l’industrie automobile française (Analysis and statistics: the French Automotive Industry), **2011**.
- Cecinato, A., Yassaa, N., Palo, V. D. and Possanzini, M.: Observation of volatile and semi-volatile carbonyls in an Algerian urban environment using dinitrophenylhydrazine/silica-HPLC and pentafluorophenylhydrazine/silica-GC-MS, *J. Environ. Monit.*, 4(2), 223–228, doi:10.1039/B110616N, **2002**.
- Chan, C.-C., Nien, C.-K., Tsai, C.-Y. and Her, G.-R.: Comparison of Tail-Pipe Emissions from Motorcycles and Passenger Cars, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 45(2), 116–124, doi:10.1080/10473289.1995.10467347, **1995**.
- Chan, A. W. H., Kautzman, K. E., Chhabra, P. S., Surratt, J. D., Chan, M. N., Crouse, J. D., Kürten, A., Wennberg, P. O., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmos. Chem. Phys.*, 9(9), 3049–3060, doi:10.5194/acp-9-3049-2009, **2009**.
- Chang, M. E., Hartley, D. E., Cardelino, C. and Chang, W.-L.: Inverse modeling of biogenic isoprene emissions, *Geophysical Research Letters*, 23(21), 3007–3010, doi:10.1029/96GL02370, **1996**.
- Cheng, L., Fu, L., Angle, R. P. and Sandhu, H. S.: Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta, *Atmospheric Environment*, 31(2), 239–246, doi:10.1016/1352-2310(96)00170-7, **1997**.
- Choi, E., Heo, J.-B., Hopke, P. K., Jin, B.-B. and Yi, S.-M.: Identification, Apportionment, and Photochemical Reactivity of Non-methane Hydrocarbon Sources in Busan, Korea, *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1-4), 67–82, doi:10.1007/s11270-010-0459-0, **2010a**.

- Choi, E., Heo, J.-B., Hopke, P. K., Jin, B.-B. and Yi, S.-M.: Identification, Apportionment, and Photochemical Reactivity of Non-methane Hydrocarbon Sources in Busan, Korea, *Water, Air, & Soil Pollution*, 215(1-4), 67–82, doi:10.1007/s11270-010-0459-0, **2010b**.
- Choi, E., Choi, K. and Yi, S.-M.: Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of a Metropolitan City and a background site in South Korea: Sources and health risk potentials, *Atmospheric Environment*, 45(40), 7563–7573, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.049, **2011**.
- Cincinelli, A., Bubba, M. D., Martellini, T., Gambaro, A. and Lepri, L.: Gas-particle concentration and distribution of n-alkanes and polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Prato (Italy), *Chemosphere*, 68(3), 472–478, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.089, **2007**.
- Colette, A., Granier, C., Hodnebrog, Ø., Jakobs, H., Maurizi, A., Nyiri, A., Bessagnet, B., D'Angiola, A., D'Isidoro, M., Gauss, M., Meleux, F., Memmesheimer, M., Mieville, A., Rouil, L., Russo, F., Solberg, S., Stordal, F. and Tampieri, F.: Air quality trends in Europe over the past decade: a first multi-model assessment, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(22), 11657–11678, doi:10.5194/acp-11-11657-2011, **2011**.
- Coll, I., Rousseau, C., Barletta, B., Meinardi, S. and Blake, D. R.: Evaluation of an urban NMHC emission inventory by measurements and impact on CTM results, *Atmospheric Environment*, 44(31), 3843–3855, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.05.042, **2010**.
- 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(2), 961–981, doi:10.5194/acp-13-961-2013, **2013**.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R. and Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, 78(24), 8281–8289, doi:10.1021/ac061249n, **2006**.
- Deguillaume, L., Beekmann, M. and Menut, L.: Bayesian Monte Carlo analysis applied to regional-scale inverse emission modeling for reactive trace gases, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D2), n/a–n/a, doi:10.1029/2006JD007518, **2007**.
- Delmas, R., Mégie, G. and Peuch, V.-H.: *Physique et chimie de l'atmosphère*, Belin, **2005**.
- DeMore, W. B., Sander, S. P., Golden, D. M., Hampson, R. F., Kurylo, M. J., Howard, C. J., Ravishankara, A. R., Kolb, C. E. and Molina, M. J.: Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Evaluation number 12, JPL Publication, 4, **1997**.
- Derognat, C., Beekmann, M., Baeumle, M., Martin, D. and Schmidt, H.: Effect of biogenic volatile organic compound emissions on tropospheric chemistry during the Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) campaign in the Ile-de-France region, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D17), n/a–n/a, doi:10.1029/2001JD001421, **2003**.

- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Murrells, T. P. and Passant, N. R.: Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds, *Science of The Total Environment*, 408(16), 3374–3381, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.013, **2010**.
- Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P. and Galloo, J.-C.: Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas, *J. Environ. Monit.*, 13(4), 983–990, doi:10.1039/C0EM00354A, **2011**.
- Dettmer, K. and Engewald, W.: Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment, *Chromatographia*, 57(0), S339–S347, doi:10.1007/BF02492126, **2003**.
- Directive 98/70/CE: Directive 98/70/CE du Parlement Européen et du Conseil du 13 octobre 1998 concernant la qualité de l'essence et des carburants diesel et modifiant la directive 93/12/CEE du Conseil, **1998**.
- Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G. and Speizer, F. E.: An Association between Air Pollution and Mortality in Six U.S. Cities, *New England Journal of Medicine*, 329(24), 1753–1759, doi:10.1056/NEJM199312093292401, **1993**.
- Dommen, J., Prévôt, A. S. H., Neisinger, B. and Clark, N.: NOxTOy: A miniaturised new instrument for reactive nitrogen oxides in the atmosphere ; PSI Scientific Report 1999, Volume V, **2000**.
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O. and Pandis, S. N.: Coupled Partitioning, Dilution, and Chemical Aging of Semivolatile Organics, *Environ. Sci. Technol.*, 40(8), 2635–2643, doi:10.1021/es052297c, **2006**.
- Duan, J., Tan, J., Yang, L., Wu, S. and Hao, J.: Concentration, sources and ozone formation potential of volatile organic compounds (VOCs) during ozone episode in Beijing, *Atmospheric Research*, 88(1), 25–35, doi:10.1016/j.atmosres.2007.09.004, **2008**.
- Dutta, C., Chatterjee, A., Jana, T. K., Mukherjee, A. K. and Sen, S.: Contribution from the primary and secondary sources to the atmospheric formaldehyde in Kolkata, India, *Science of The Total Environment*, 408(20), 4744–4748, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.01.031, **2010**.
- Epstein, S. A., Riipinen, I. and Donahue, N. M.: A Semiempirical Correlation between Enthalpy of Vaporization and Saturation Concentration for Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 44(2), 743–748, doi:10.1021/es902497z, **2010**.
- EURACHEM: Guide EURACHEM/CITAC, Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, **2000**.
- Evans, M. ., Shallcross, D. ., Law, K. ., Wild, J. O. ., Simmonds, P. ., Spain, T. ., Berrisford, P., Methven, J., Lewis, A. ., McQuaid, J. ., Pilling, M. ., Bandy, B. ., Penkett, S. . and Pyle, J. .: Evaluation of a Lagrangian box model using field measurements from EASE (Eastern Atlantic Summer Experiment) 1996, *Atmospheric Environment*, 34(23), 3843–3863, doi:10.1016/S1352-2310(00)00184-9, **2000**.

- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J. and Le Moullec, Y.: Characterization and contribution to PM_{2.5} of semi-volatile aerosols in Paris (France), *Atmospheric Environment*, 41(36), 7969–7976, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.031, **2007**.
- Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève, R. and Martinon, L.: Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France, *Atmospheric Environment*, 43(22–23), 3640–3644, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.035, **2009**.
- Filella, I. and Peñuelas, J.: Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona, *Atmospheric Environment*, 40(40), 7752–7769, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.002, **2006**.
- Filleul, L., Cassadou, S., Médina, S., Fabres, P., Lefranc, A., Eilstein, D., Le Tertre, A., Pascal, L., Chardon, B., Blanchard, M., Declercq, C., Jusot, J.-F., Prouvost, H. and Ledrans, M.: The Relation Between Temperature, Ozone, and Mortality in Nine French Cities During the Heat Wave of 2003, *Environ Health Perspect*, 114(9), 1344–1347, doi:10.1289/ehp.8328, **2006**.
- Finkelstein, M. M., Jerrett, M. and Sears, M. R.: Traffic Air Pollution and Mortality Rate Advancement Periods, *Am. J. Epidemiol.*, 160(2), 173–177, doi:10.1093/aje/kwh181, **2004**.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. J.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Academic Press, **2000**.
- Fontaine, H.: Les composés organiques volatils dans les gaz d'échappement des automobiles : Établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite, Université de Technologie de Compiègne, 12 April., **2000**.
- Fontelle, J.-P.: Méthodes de quantification des émissions dans l'air, *Techniques de l'ingénieur*, **2005**.
- François, S., Grondin, E., Fayet, S. and Ponche, J.-L.: The establishment of the atmospheric emission inventories of the ESCOMPTE program, *Atmospheric Research*, 74(1–4), 5–35, doi:10.1016/j.atmosres.2004.10.002, **2005**.
- 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(2), 933–959, doi:10.5194/acp-13-933-2013, **2013**.
- Fry, J. L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A. W., Wooldridge, P. J., Brown, S. S., Fuchs, H., Dubé, W., Mensah, A., Dal Maso, M., Tillmann, R., Dorn, H.-P., Brauers, T. and Cohen, R. C.: Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from NO₃ oxidation of β -pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(4), 1431–1449, doi:10.5194/acp-9-1431-2009, **2009**.
- Fry, J. L., Kiendler-Scharr, A., Rollins, A. W., Brauers, T., Brown, S. S., Dorn, H.-P., Dubé, W. P., Fuchs, H., Mensah, A., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., Wooldridge, P. J. and Cohen, R.

- C.: SOA from limonene: role of NO₃ in its generation and degradation, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(8), 3879–3894, doi:10.5194/acp-11-3879-2011, **2011**.
- Fu, X., Wang, S., Zhao, B., Xing, J., Cheng, Z., Liu, H. and Hao, J.: Emission inventory of primary pollutants and chemical speciation in 2010 for the Yangtze River Delta region, China, *Atmospheric Environment*, 70, 39–50, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.12.034, **2013**.
- Gaeggeler, K., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Legreid, G., Reimann, S. and Baltensperger, U.: Residential wood burning in an Alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids, *Atmospheric Environment*, 42(35), 8278–8287, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.07.038, **2008**.
- 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(1), 91–103, **2011**.
- García-Alonso, S. and Pérez-Pastor, R. M.: Use of C18 and silica-gel coated Sep-Pak cartridges for the determination of carbonyls in air by liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta*, 367(1–3), 93–99, doi:10.1016/S0003-2670(98)00141-X, **1998**.
- Gentner, D. R., Harley, R. A., Miller, A. M. and Goldstein, A. H.: Diurnal and Seasonal Variability of Gasoline-Related Volatile Organic Compound Emissions in Riverside, California, *Environ. Sci. Technol.*, 43(12), 4247–4252, doi:10.1021/es9006228, **2009**.
- Gerbig, C., Schmitgen, S., Kley, D., Volz-Thomas, A., Dewey, K. and Haaks, D.: An improved fast-response vacuum-UV resonance fluorescence CO instrument, *J. Geophys. Res.*, 104(D1), 1699–1704, doi:10.1029/1998JD100031, **1999**.
- Gilman, J. B., Burkhardt, J. F., Lerner, B. M., Williams, E. J., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Murphy, P. C., Warneke, C., Fowler, C., Montzka, S. A., Miller, B. R., Miller, L., Oltmans, S. J., Ryerson, T. B., Cooper, O. R., Stohl, A. and De Gouw, J. A.: Ozone variability and halogen oxidation within the Arctic and sub-Arctic springtime boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(21), 10223–10236, doi:10.5194/acp-10-10223-2010, **2010**.
- Goldstein, A. H. and Schade, G. W.: Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment, *Atmospheric Environment*, 34(29–30), 4997–5006, doi:10.1016/S1352-2310(00)00321-6, **2000**.
- Goldstein, A. H. and Galbally, I. E.: Known and Unexplored Organic Constituents in the Earth's Atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 41(5), 1514–1521, doi:10.1021/es072476p, **2007**.
- De Gouw, J. A., Cooper, O. R., Warneke, C., Hudson, P. K., Fehsenfeld, F. C., Holloway, J. S., Hübler, G., Nicks Jr., D. K., Nowak, J. B., Parrish, D. D., Ryerson, T. B., Atlas, E. L., Donnelly, S. G., Schauffler, S. M., Stroud, V., Johnson, K., Carmichael, G. R. and Streets, D. G.: Chemical composition of air masses transported from Asia to the U.S. West Coast during ITCT 2K2: Fossil fuel combustion versus biomass-burning signatures, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D23), n/a–n/a, doi:10.1029/2003JD004202, **2004**.

- De Gouw, J. A., Middlebrook, A. M., Warneke, C., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R., Pszenny, A. a. P., Keene, W. C., Marchewka, M., Bertman, S. B. and Bates, T. S.: Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002, *J. Geophys. Res.*, 110(D16), D16305, doi:10.1029/2004JD005623, **2005**.
- De Gouw, J. A., Brock, C. A., Atlas, E. L., Bates, T. S., Fehsenfeld, F. C., Goldan, P. D., Holloway, J. S., Kuster, W. C., Lerner, B. M., Matthew, B. M., Middlebrook, A. M., Onasch, T. B., Peltier, R. E., Quinn, P. K., Senff, C. J., Stohl, A., Sullivan, A. P., Trainer, M., Warneke, C., Weber, R. J. and Williams, E. J.: Sources of particulate matter in the northeastern United States in summer: 1. Direct emissions and secondary formation of organic matter in urban plumes, *J. Geophys. Res.*, 113(D8), D08301, doi:10.1029/2007JD009243, **2008**.
- De Gouw, J. A., Welsh-Bon, D., Warneke, C., Kuster, W. C., Alexander, L., Baker, A. K., Beyersdorf, A. J., Blake, D. R., Canagaratna, M., Celada, A. T., Huey, L. G., Junkermann, W., Onasch, T. B., Salcido, A., Sjostedt, S. J., Sullivan, A. P., Tanner, D. J., Vargas, O., Weber, R. J., Worsnop, D. R., Yu, X. Y. and Zaveri, R.: Emission and chemistry of organic carbon in the gas and aerosol phase at a sub-urban site near Mexico City in March 2006 during the MILAGRO study, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(10), 3425–3442, doi:10.5194/acp-9-3425-2009, **2009**.
- De Gouw, J. A., Middlebrook, A. M., Warneke, C., Ahmadov, R., Atlas, E. L., Bahreini, R., Blake, D. R., Brock, C. A., Brioude, J., Fahey, D. W., Fehsenfeld, F. C., Holloway, J. S., Henaff, M. L., Lueb, R. A., McKeen, S. A., Meagher, J. F., Murphy, D. M., Paris, C., Parrish, D. D., Perring, A. E., Pollack, I. B., Ravishankara, A. R., Robinson, A. L., Ryerson, T. B., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Srinivasan, A. and Watts, L. A.: Organic Aerosol Formation Downwind from the Deepwater Horizon Oil Spill, *Science*, 331(6022), 1295–1299, doi:10.1126/science.1200320, **2011**.
- Greater London Authority: London Atmospheric Emissions Inventory 2004, **2008**.
- Griffin, R. J., Iii, D. R. C., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.*, 104(D3), 3555–3567, doi:10.1029/1998JD100049, **1999**.
- Gros, V., Bonsang, B. and Sarda Esteve, R.: Atmospheric carbon monoxide “in situ” monitoring by automatic gas chromatography, *Chemosphere - Global Change Science*, 1(1–3), 153–161, doi:10.1016/S1465-9972(99)00010-0, **1999**.
- Gros, V., Sciare, J. and Yu, T.: Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing, *Comptes Rendus Geoscience*, 339(11–12), 764–774, doi:10.1016/j.crte.2007.08.007, **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(1), 74–90, **2011**.
- Grosjean, D., Grosjean, E. and Gertler, A. W.: On-Road Emissions of Carbonyls from Light-Duty and Heavy-Duty Vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 35(1), 45–53, doi:10.1021/es001326a, **2001**.

- Guenther, A. B., Monson, R. K. and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.*, 96(D6), 10799–10,808, doi:10.1029/91JD00960, **1991**.
- 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(D5), 8873–8892, doi:10.1029/94JD02950, **1995**.
- Guo, H., Zhang, Q., Shi, Y. and Wang, D.: On-road remote sensing measurements and fuel-based motor vehicle emission inventory in Hangzhou, China, *Atmospheric Environment*, 41(14), 3095–3107, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.045, **2007**.
- Guo, Z., Lin, T., Zhang, G., Hu, L. and Zheng, M.: Occurrence and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-alkanes in PM_{2.5} in the roadside environment of a major city in China, *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 888–894, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.05.051, **2009**.
- Guo, H., Cheng, H. R., Ling, Z. H., Louie, P. K. K. and Ayoko, G. A.: Which emission sources are responsible for the volatile organic compounds in the atmosphere of Pearl River Delta?, *Journal of Hazardous Materials*, 188(1–3), 116–124, doi:10.1016/j.jhazmat.2011.01.081, **2011**.
- Guo, H., Ling, Z. H., Cheung, K., Wang, D. W., Simpson, I. J. and Blake, D. R.: Acetone in the atmosphere of Hong Kong: Abundance, sources and photochemical precursors, *Atmospheric Environment*, 65(0), 80–88, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.027, **2013**.
- Haefelin, M., Barthès, L., Bock, O., Boitel, C., Bony, S., Bouniol, D., Chepfer, H., Chiriaco, M., Cuesta, J., Delanoë, J., Drobinski, 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(2), 253–275, doi: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., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. and Wildt, J.: The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(14), 5155–5236, doi:10.5194/acp-9-5155-2009, **2009**.
- Hansen, A. B. and Palmgren, F.: VOC air pollutants in Copenhagen, *Science of The Total Environment*, 189–190(0), 451–457, doi:10.1016/0048-9697(96)05245-X, **1996**.
- Harper, M.: Sorbent trapping of volatile organic compounds from air, *Journal of Chromatography A*, 885(1–2), 129–151, doi:10.1016/S0021-9673(00)00363-0, **2000**.
- Harrison, R. M., Yin, J., Tilling, R. M., Cai, X., Seakins, P. W., Hopkins, J. R., Lansley, D. L., Lewis, A. C., Hunter, M. C., Heard, D. E., Carpenter, L. J., Creasey, D. J., Lee, J. D., Pilling, M. J.,

- Carslaw, N., Emmerson, K. M., Redington, A., Derwent, R. G., Ryall, D., Mills, G. and Penkett, S. A.: Measurement and modelling of air pollution and atmospheric chemistry in the U.K. West Midlands conurbation: Overview of the PUMA Consortium project, *Science of The Total Environment*, 360(1–3), 5–25, doi:10.1016/j.scitotenv.2005.08.053, **2006**.
- Hedberg, E., Kristensson, A., Ohlsson, M., Johansson, C., Johansson, P.-Å., Swietlicki, E., Vesely, V., Wideqvist, U. and Westerholm, R.: Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove, *Atmospheric Environment*, 36(30), 4823–4837, doi:10.1016/S1352-2310(02)00417-X, **2002**.
- Heeb, N. V., Forss, A.-M. and Bach, C.: Fast and quantitative measurement of benzene, toluene and C2-benzenes in automotive exhaust during transient engine operation with and without catalytic exhaust gas treatment, *Atmospheric Environment*, 33(2), 205–215, doi:10.1016/S1352-2310(98)00149-6, **1999**.
- Heiden, A. C., Hoffmann, T., Kahl, J., Kley, D., Klockow, D., Langebartels, C., Mehlhorn, H., Sandermann, H., Schraudner, M., Schuh, G. and Wildt, J.: Emission of volatile organic compounds from ozone-exposed plants, *Ecological Applications*, 9(4), 1160–1167, doi:10.1890/1051-0761(1999)009[1160:EOVOCF]2.0.CO;2, **1999**.
- Hellén, H., Hakola, H., Reissell, A. and Ruuskanen, T. M.: Carbonyl compounds in boreal coniferous forest air in Hyytiälä, Southern Finland, *Atmos. Chem. Phys.*, 4(7), 1771–1780, doi:10.5194/acp-4-1771-2004, **2004**.
- Hellén, H., Hakola, H., Pirjola, L., Laurila, T. and Pystynen, K.: Ambient Air Concentrations, Source Profiles, and Source Apportionment of 71 Different C2–C10 Volatile Organic Compounds in Urban and Residential Areas of Finland, *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 103–108, doi:10.1021/es051659d, **2006**.
- Hellén, H., Tykkä, T. and Hakola, H.: Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe, *Atmospheric Environment*, 59(0), 59–66, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.04.049, **2012**.
- Helmig, D.: Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases, *Atmospheric Environment*, 31(21), 3635–3651, doi:10.1016/S1352-2310(97)00144-1, **1997**.
- Herndon, S. C., Onasch, T. B., Wood, E. C., Kroll, J. H., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Zavala, M. A., Knighton, W. B., Mazzoleni, C., Dubey, M. K., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L., Seila, R., De Gouw, J. A., De Foy, B., Fast, J., Molina, L. T., Kolb, C. E. and Worsnop, D. R.: Correlation of secondary organic aerosol with odd oxygen in Mexico City, *Geophysical Research Letters*, 35(15), n/a–n/a, doi:10.1029/2008GL034058, **2008**.
- Hersey, S. P., Craven, J. S., Schilling, K. A., Metcalf, A. R., Sorooshian, A., Chan, M. N., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: The Pasadena Aerosol Characterization Observatory (PACO): chemical and physical analysis of the Western Los Angeles basin aerosol, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(15), 7417–7443, doi:10.5194/acp-11-7417-2011, **2011**.
- Hildebrandt, L., Donahue, N. M. and Pandis, S. N.: High formation of secondary organic aerosol from the photo-oxidation of toluene, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(9), 2973–2986, doi:10.5194/acp-9-2973-2009, **2009**.

- Ho, K. F., Lee, S. C., Louie, P. K. K. and Zou, S. C.: Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 36(8), 1259–1265, doi:10.1016/S1352-2310(01)00570-2, **2002**.
- Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Canagaratna, M. R., DeCarlo, P. F., Kleinman, L. and Fast, J.: Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(12), 5491–5514, doi:10.5194/acp-10-5491-2010, **2010**.
- Hopke, P. K.: A guide to positive matrix factorization. In: EPA Workshop proceedings materials from the workshop on UNMIX and PMF as applied to PM 2.5, **2000**.
- Hopkins, J. R., Lewis, A. C. and Seakins, P. W.: Analysis and applications of measurements of source dominated hydrocarbon concentrations from the PUMA campaigns in June/July 1999 and January/February 2000 at an urban background site in Birmingham, UK, *Atmospheric Environment*, 39(3), 535–548, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.09.034, **2005**.
- Hoque, R. R., Khillare, P. S., Agarwal, T., Shridhar, V. and Balachandran, S.: Spatial and temporal variation of BTEX in the urban atmosphere of Delhi, India, *Science of The Total Environment*, 392(1), 30–40, doi:10.1016/j.scitotenv.2007.08.036, **2008**.
- Huang, J., Feng, Y., Li, J., Xiong, B., Feng, J., Wen, S., Sheng, G., Fu, J. and Wu, M.: Characteristics of carbonyl compounds in ambient air of Shanghai, China, *J Atmos Chem*, 61(1), 1–20, doi:10.1007/s10874-009-9121-x, **2008**.
- Huang, X.-F., He, L.-Y., Hu, M., Canagaratna, M. R., Sun, Y., Zhang, Q., Zhu, T., Xue, L., Zeng, L.-W., Liu, X.-G., Zhang, Y.-H., Jayne, J. T., Ng, N. L. and Worsnop, D. R.: Highly time-resolved chemical characterization of atmospheric submicron particles during 2008 Beijing Olympic Games using an Aerodyne High-Resolution Aerosol Mass Spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(18), 8933–8945, doi:10.5194/acp-10-8933-2010, **2010**.
- IFN: Inventaire Forestier National, La forêt française, Les résultats issus des campagnes d'inventaire 2005 à 2009, Les résultats pour la région Île-de-France [online] Available from: http://inventaire-forestier.ign.fr/spip/IMG/pdf/IFN_Publi_2010_IDF.pdf, **2010**.
- Im, U., Incecik, S., Guler, M., Tek, A., Topcu, S., Unal, Y. S., Yenigun, O., Kindap, T., Odman, M. T. and Tayanc, M.: Analysis of surface ozone and nitrogen oxides at urban, semi-rural and rural sites in Istanbul, Turkey, *Science of The Total Environment*, 443, 920–931, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.11.048, **2013**.
- iREP: Registre français des Émissions Polluantes [online] Available from: <http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>, **2012**.
- Jenkin, M. E. and Clemitshaw, K. C.: Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer, *Atmospheric Environment*, 34(16), 2499–2527, doi:10.1016/S1352-2310(99)00478-1, **2000**.
- Jobson, B. T., Berkowitz, C. M., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Williams, E. J., Fesenfeld, F. C., Apel, E. C., Karl, T., Lonneman, W. A. and Riemer, D.: Hydrocarbon source signatures in Houston,

- Texas: Influence of the petrochemical industry, *J. Geophys. Res.*, 109(D24), D24305, doi:10.1029/2004JD004887, **2004**.
- Jordan, C. E., Ziemann, P. J., Griffin, R. J., Lim, Y. B., Atkinson, R. and Arey, J.: Modeling SOA formation from OH reactions with C8–C17 n-alkanes, *Atmospheric Environment*, 42(34), 8015–8026, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.06.017, **2008**.
- Jorquera, H. and Rappenglück, B.: Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile, *Atmospheric Environment*, 38(25), 4243–4263, doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.030, **2004**.
- Kadowaki, S.: Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area. 2. Behavior and origin of particulate n-alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, 28(1), 129–135, doi:10.1021/es00050a017, **1994**.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. and Wilson, J.: Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(4), 1053–1123, doi:10.5194/acp-5-1053-2005, **2005**.
- Kappos, A. D., Bruckmann, P., Eikmann, T., Englert, N., Heinrich, U., Höpfe, P., Koch, E., Krause, G. H. M., Kreyling, W. G., Rauchfuss, K., Rombout, P., Schulz-Klemp, V., Thiel, W. R. and Wichmann, H.-E.: Health effects of particles in ambient air, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 207(4), 399–407, doi:10.1078/1438-4639-00306, **2004**.
- Karl, T., Guenther, A., Spirig, C., Hansel, A. and Fall, R.: Seasonal variation of biogenic VOC emissions above a mixed hardwood forest in northern Michigan, *Geophys. Res. Lett.*, 30(23), 2186, doi:10.1029/2003GL018432, **2003**.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33(1), 23–88, doi:10.1023/A:1006127516791, **1999**.
- Khoder, M. I.: Diurnal, seasonal and weekdays–weekends variations of ground level ozone concentrations in an urban area in greater Cairo, *Environmental Monitoring and Assessment*, 149(1-4), 349–362, doi:10.1007/s10661-008-0208-7, **2008**.
- Kim, E., Hopke, P. K. and Edgerton, E. S.: Source Identification of Atlanta Aerosol by Positive Matrix Factorization, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53(6), 731–739, doi:10.1080/10473289.2003.10466209, **2003**.
- Kim, S.-W., McKeen, S. A., Frost, G. J., Lee, S.-H., Trainer, M., Richter, A., Angevine, W. M., Atlas, E., Bianco, L., Boersma, K. F., Brioude, J., Burrows, J. P., De Gouw, J., Fried, A., Gleason, J., Hilboll, A., Mellqvist, J., Peischl, J., Richter, D., Rivera, C., Ryerson, T., Te Lintel Hekkert, S., Walega, J., Warneke, C., Weibring, P. and Williams, E.: Evaluations of NO_x and highly reactive VOC emission inventories in Texas and their implications for ozone plume simulations during the Texas Air Quality Study 2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(22), 11361–11386, doi:10.5194/acp-11-11361-2011, **2011**.

- Kindap, T., Unal, A., Chen, S.-H., Hu, Y., Odman, M. T. and Karaca, M.: Long-range aerosol transport from Europe to Istanbul, Turkey, *Atmospheric Environment*, 40(19), 3536–3547, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.01.055, **2006**.
- Kirchstetter, T. W., Singer, B. C., Harley, R. A., Kendall, G. R. and Hesson, J. M.: Impact of California Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 2. Volatile Organic Compound Speciation and Reactivity, *Environ. Sci. Technol.*, 33(2), 329–336, doi:10.1021/es980374g, **1999**.
- Kleindienst, T. E., Corse, E. W., Blanchard, F. T. and Lonneman, W. A.: Evaluation of the Performance of DNPH-Coated Silica Gel and C18 Cartridges in the Measurement of Formaldehyde in the Presence and Absence of Ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 32(1), 124–130, doi:10.1021/es970205g, **1998**.
- Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenbergl, J. H., Jaoui, M. and Edney, E. O.: Ozone-isoprene reaction: Re-examination of the formation of secondary organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, 34(1), n/a–n/a, doi:10.1029/2006GL027485, **2007**.
- Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenbergl, J. H., Edney, E. O., Jaoui, M., Zheng, M., Ding, X. and Edgerton, E. S.: Contribution of Primary and Secondary Sources to Organic Aerosol and PM_{2.5} at SEARCH Network Sites, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 60(11), 1388–1399, doi:10.3155/1047-3289.60.11.1388, **2010**.
- Kleinman, L. I., Daum, P. H., Imre, D., Lee, Y.-N., Nunnermacker, L. J., Springston, S. R., Weinstein-Lloyd, J. and Rudolph, J.: Ozone production rate and hydrocarbon reactivity in 5 urban areas: A cause of high ozone concentration in Houston, *Geophysical Research Letters*, 29(10), 105–1–105–4, doi:10.1029/2001GL014569, **2002**.
- Knobloch, T., Asperger, A. and Engewald, W.: Volatile organic compounds in urban atmospheres: Long-term measurements of ambient air concentrations in differently loaded regions of Leipzig, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 359(2), 189–197, doi:10.1007/s002160050558, **1997**.
- Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation, *Environ. Sci. Technol.*, 40(6), 1869–1877, doi:10.1021/es0524301, **2006**.
- Kuwata, K., Uebori, M., Yamasaki, H., Kuge, Y. and Kiso, Y.: Determination of aliphatic aldehydes in air by liquid chromatography, *Anal. Chem.*, 55(12), 2013–2016, doi:10.1021/ac00262a048, **1983**.
- Kwon, K.-D., Jo, W.-K., Lim, H.-J. and Jeong, W.-S.: Characterization of emissions composition for selected household products available in Korea, *Journal of Hazardous Materials*, 148(1–2), 192–198, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.02.025, **2007**.
- Langford, B., Davison, B., Nemitz, E. and Hewitt, C. N.: Mixing ratios and eddy covariance flux measurements of volatile organic compounds from an urban canopy (Manchester, UK), *Atmos. Chem. Phys.*, 9(6), 1971–1987, doi:10.5194/acp-9-1971-2009, **2009**.

- Langford, B., Nemitz, E., House, E., Phillips, G. J., Famulari, D., Davison, B., Hopkins, J. R., Lewis, A. C. and Hewitt, C. N.: Fluxes and concentrations of volatile organic compounds above central London, UK, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(2), 627–645, doi:10.5194/acp-10-627-2010, **2010**.
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C. and Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(6), 1503–1522, doi:10.5194/acp-7-1503-2007, **2007**.
- Lanz, V. A., Hueglin, C., Buchmann, B., Hill, M., Locher, R., Staehelin, J. and Reimann, S.: Receptor modeling of C2–C7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1994 and 2005–2006, *Atmos. Chem. Phys.*, 8(9), 2313–2332, doi:10.5194/acp-8-2313-2008, **2008**.
- Latella, A., Stani, G., Cobelli, L., Duane, M., Junninen, H., Astorga, C. and Larsen, B. R.: Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003, *Journal of Chromatography A*, 1071(1–2), 29–39, doi:10.1016/j.chroma.2004.12.043, **2005**.
- Lau, A. K. H., Yuan, Z., Yu, J. Z. and Louie, P. K. K.: Source apportionment of ambient volatile organic compounds in Hong Kong, *Science of The Total Environment*, 408(19), 4138–4149, doi:10.1016/j.scitotenv.2010.05.025, **2010**.
- Lee, A., Goldstein, A. H., Kroll, J. H., Ng, N. L., Varutbangkul, V., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Gas-phase products and secondary aerosol yields from the photooxidation of 16 different terpenes, *J. Geophys. Res.*, 111(D17), D17305, doi:10.1029/2006JD007050, **2006a**.
- Lee, B. H., Munger, J. W., Wofsy, S. C. and Goldstein, A. H.: Anthropogenic emissions of nonmethane hydrocarbons in the northeastern United States: Measured seasonal variations from 1992–1996 and 1999–2001, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D20), n/a–n/a, doi:10.1029/2005JD006172, **2006b**.
- Legreid, G., Balzani Lööv, J. M., Staehelin, J., Hueglin, C., Hill, M., Buchmann, B., Prevot, A. S. H. and Reimann, S.: Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zürich (Europe): Seasonal variation and source allocation, *Atmospheric Environment*, 41(38), 8409–8423, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.026, **2007a**.
- Legreid, G., Reimann, S., Steinbacher, M., Staehelin, J., Young, D. and Stemmler, K.: ‘Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss Highway Tunnel for Estimation of Road Transport Emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41(20), 7060–7066, doi:10.1021/es062309+, **2007b**.
- Leuchner, M. and Rappenglück, B.: VOC source–receptor relationships in Houston during TexAQS-II, *Atmospheric Environment*, 44(33), 4056–4067, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.029, **2010**.
- Lewis, A. C., Bartle, K. D., Heard, D. E., McQuaid, J. B., Pilling, M. J. and Seakins, P. W.: In situ , gas chromatographic measurements of non-methane hydrocarbons and dimethylsulfide at a remote coastal location (Mace Head, Eire) July–August 1996, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 93(16), 2921–2927, doi:10.1039/A701566F, **1997**.

- Lewtas, J.: Air pollution combustion emissions: Characterization of causative agents and mechanisms associated with cancer, reproductive, and cardiovascular effects, *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636(1–3), 95–133, doi:10.1016/j.mrrev.2007.08.003, **2007**.
- Lhuillier, F., Moulut, O. and Protois, J. C.: Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques: Etude comparative, Département Métrologie des polluants, INRS, Centre de Lorraine, Nancy, **2000**.
- Lim, Y. B. and Ziemann, P. J.: Products and Mechanism of Secondary Organic Aerosol Formation from Reactions of n-Alkanes with OH Radicals in the Presence of NO_x, *Environ. Sci. Technol.*, 39(23), 9229–9236, doi:10.1021/es051447g, **2005**.
- Lim, Y. B. and Ziemann, P. J.: Effects of Molecular Structure on Aerosol Yields from OH Radical-Initiated Reactions of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in the Presence of NO_x, *Environ. Sci. Technol.*, 43(7), 2328–2334, doi:10.1021/es803389s, **2009a**.
- Lim, Y. B. and Ziemann, P. J.: Chemistry of Secondary Organic Aerosol Formation from OH Radical-Initiated Reactions of Linear, Branched, and Cyclic Alkanes in the Presence of NO_x, *Aerosol Science and Technology*, 43(6), 604–619, doi:10.1080/02786820902802567, **2009b**.
- Ling, Z. H., Guo, H., Cheng, H. R. and Yu, Y. F.: Sources of ambient volatile organic compounds and their contributions to photochemical ozone formation at a site in the Pearl River Delta, southern China, *Environmental Pollution*, 159(10), 2310–2319, doi:10.1016/j.envpol.2011.05.001, **2011**.
- Liu, Y., Shao, M., Fu, L., Lu, S., Zeng, L. and Tang, D.: Source profiles of volatile organic compounds (VOCs) measured in China: Part I, *Atmospheric Environment*, 42(25), 6247–6260, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.01.070, **2008**.
- Liu, Y., Shao, M., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Li, X., Lu, S. and Gouw, J. A. de: Source Identification of Reactive Hydrocarbons and Oxygenated VOCs in the Summertime in Beijing, *Environ. Sci. Technol.*, 43(1), 75–81, doi:10.1021/es801716n, **2009**.
- Liu, Q., Sun, Y., Hu, B., Liu, Z., Akio, S. and Wang, Y.: In situ measurement of PM₁ organic aerosol in Beijing winter using a high-resolution aerosol mass spectrometer, *Chin. Sci. Bull.*, 57(7), 819–826, doi:10.1007/s11434-011-4886-0, **2012**.
- Magill, P. L.: The Los Angeles Smog Problem, *Ind. Eng. Chem.*, 41(11), 2476–2486, doi:10.1021/ie50479a027, **1949**.
- Matsunaga, S., Mochida, M. and Kawamura, K.: Growth of organic aerosols by biogenic semi-volatile carbonyls in the forestal atmosphere, *Atmospheric Environment*, 37(15), 2045–2050, doi:10.1016/S1352-2310(03)00089-X, **2003**.
- McDonald, J. D., Zielinska, B., Fujita, E. M., Sagebiel, J. C., Chow, J. C. and Watson, J. G.: Fine Particle and Gaseous Emission Rates from Residential Wood Combustion, *Environ. Sci. Technol.*, 34(11), 2080–2091, doi:10.1021/es9909632, **2000**.
- McLaren, R., Singleton, D. L., Lai, J. Y. K., Khouw, B., Singer, E., Wu, Z. and Niki, H.: Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban

- sites in Toronto during the Southern Ontario oxidants study, *Atmospheric Environment*, 30(12), 2219–2232, doi:10.1016/1352-2310(95)00178-6, **1996**.
- Mellqvist, J., Samuelsson, J., Johansson, J., Rivera, C., Lefer, B., Alvarez, S. and Jolly, J.: Measurements of industrial emissions of alkenes in Texas using the solar occultation flux method, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D7), n/a–n/a, doi:10.1029/2008JD011682, **2010**.
- MetEd: MetEd: Teaching and Training Resources for the Geoscience Community, MetEd [online] Available from: <https://meted.ucar.edu>, **2012**.
- Michoud, V.: Chimie rapide atmosphérique en périphérie de mégapoles : étude du bilan des radicaux et des sources d'acide nitreux, Université Paris-Est, 29 November., **2012**.
- Michoud, V., Kukui, A., Camredon, M., Colomb, A., Borbon, A., Miet, K., Aumont, B., Beekmann, M., Durand-Jolibois, R., Perrier, S., Zapf, P., Siour, G., Ait-Helal, W., Locoge, N., Sauvage, S., Afif, C., Gros, V., Furger, M., Ancellet, G. and Doussin, J. F.: Radical budget analysis in a suburban European site during the MEGAPOLI summer field campaign, *Atmos. Chem. Phys.*, 12(24), 11951–11974, doi:10.5194/acp-12-11951-2012, **2012**.
- Molina, M. J. and Molina, L. T.: Megacities and Atmospheric Pollution, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 54(6), 644–680, doi:10.1080/10473289.2004.10470936, **2004**.
- Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M. L., et al.: Atmospheric composition change – global and regional air quality, *Atmospheric Environment*, 43(33), 5268–5350, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.08.021, **2009**.
- Monod, A., Sive, B. C., Avino, P., Chen, T., Blake, D. R. and Sherwood Rowland, F.: Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene, *Atmospheric Environment*, 35(1), 135–149, doi:10.1016/S1352-2310(00)00274-0, **2001**.
- Monteiro, A., Vautard, R., Borrego, C. and Miranda, A. I.: Long-term simulations of photo oxidant pollution over Portugal using the CHIMERE model, *Atmospheric Environment*, 39(17), 3089–3101, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.045, **2005**.
- Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K. and Arnott, W. P.: Aerosol light absorption and its measurement: A review, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(11), 844–878, doi:10.1016/j.jqsrt.2009.02.035, **2009**.
- Morino, Y., Ohara, T., Yokouchi, Y. and Ooki, A.: Comprehensive source apportionment of volatile organic compounds using observational data, two receptor models, and an emission inventory in Tokyo metropolitan area, *J. Geophys. Res.*, 116(D2), D02311, doi:10.1029/2010JD014762, **2011**.
- Mouvier, G.: *La pollution atmosphérique*, Flammarion, **1998**.
- Na, K. and Kim, Y. P.: Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 35(15), 2603–2614, doi:10.1016/S1352-2310(00)00464-7, **2001**.

- Nations Unies: Département des Affaires Sociales et Économiques, Perspectives de l'urbanisation de la population mondiale, **2011**.
- Nelson, P. F. and Quigley, S. M.: The m,p-xylenes:ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres, *Atmospheric Environment* (1967), 17(3), 659–662, doi:10.1016/0004-6981(83)90141-5, **1983**.
- Nelson, P. F., Tibbett, A. R. and Day, S. J.: Effects of vehicle type and fuel quality on real world toxic emissions from diesel vehicles, *Atmospheric Environment*, 42(21), 5291–5303, doi:10.1016/j.atmosenv.2008.02.049, **2008**.
- Ng, N. L., Chhabra, P. S., Chan, A. W. H., Surratt, J. D., Kroll, J. H., Kwan, A. J., McCabe, D. C., Wennberg, P. O., Sorooshian, A., Murphy, S. M., Dalleska, N. F., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Effect of NO_x level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(19), 5159–5174, doi:10.5194/acp-7-5159-2007, **2007a**.
- Ng, N. L., Kroll, J. H., Chan, A. W. H., Chhabra, P. S., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(14), 3909–3922, doi:10.5194/acp-7-3909-2007, **2007b**.
- Ng, N. L., Kwan, A. J., Surratt, J. D., Chan, A. W. H., Chhabra, P. S., Sorooshian, A., Pye, H. O. T., Crouse, J. D., Wennberg, P. O., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO₃), *Atmos. Chem. Phys.*, 8(14), 4117–4140, doi:10.5194/acp-8-4117-2008, **2008**.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, P. S., Bahreini, R., Murphy, S. M., Seinfeld, J. H., Hildebrandt, L., Donahue, N. M., DeCarlo, P. F., Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Dinar, E., Rudich, Y. and Worsnop, D. R.: Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(10), 4625–4641, doi:10.5194/acp-10-4625-2010, **2010**.
- Niedojadlo, A., Becker, K. H., Kurtenbach, R. and Wiesen, P.: The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling, *Atmospheric Environment*, 41(33), 7108–7126, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.04.056, **2007**.
- Northcross, A. L. and Jang, M.: Heterogeneous SOA yield from ozonolysis of monoterpenes in the presence of inorganic acid, *Atmospheric Environment*, 41(7), 1483–1493, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.009, **2007**.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields, *Environ. Sci. Technol.*, 30(8), 2580–2585, doi:10.1021/es950943+, **1996**.
- Odum, J. R., Jungkamp, T. P. W., Griffin, R. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor, *Science*, 276(5309), 96–99, doi:10.1126/science.276.5309.96, **1997**.

- ONF: Office National des Forêts, Promenades à pied ou à vélo en forêt de Fontainebleau, **2010**.
- Owen, S., Boissard, C., Street, R. A., Duckham, S. C., Csiky, O. and Hewitt, C. N.: Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions, *Atmospheric Environment*, 31, Supplement 1(0), 101–117, doi:10.1016/S1352-2310(97)00078-2, **1997**.
- Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5(2), 111–126, doi:10.1002/env.3170050203, **1994**.
- Paatero, P. and Hopke, P. K.: Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta*, 490(1–2), 277–289, doi:10.1016/S0003-2670(02)01643-4, **2003**.
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R. and Seinfeld, J. H.: Secondary organic aerosol formation and transport, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 26(13), 2269–2282, doi:10.1016/0960-1686(92)90358-R, **1992**.
- Paré, P. W. and Tumlinson, J. H.: Plant Volatiles as a Defense against Insect Herbivores, *Plant Physiol.*, 121(2), 325–332, doi:10.1104/pp.121.2.325, **1999**.
- Park, R. J., Jacob, D. J., Chin, M. and Martin, R. V.: Sources of carbonaceous aerosols over the United States and implications for natural visibility, *J. Geophys. Res.*, 108(D12), 4355, doi:10.1029/2002JD003190, **2003**.
- Parrish, D. D., Trainer, M., Young, V., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Jobson, B. T., Fehsenfeld, F. C., Lonneman, W. A., Zika, R. D., Farmer, C. T., Riemer, D. D. and Rodgers, M. O.: Internal consistency tests for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 103(D17), 22339–22,359, doi:10.1029/98JD01364, **1998**.
- Parrish, D. D.: Critical evaluation of US on-road vehicle emission inventories, *Atmospheric Environment*, 40(13), 2288–2300, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.11.033, **2006**.
- Parrish, D. D., Stohl, A., Forster, C., Atlas, E. L., Blake, D. R., Goldan, P. D., Kuster, W. C. and Gouw, J. A. de: Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 112(D10), D10S34, doi:10.1029/2006JD007583, **2007**.
- Passant, N. R.: Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds - Defra, UK, Department for Environment, Food and Rural Affairs (Defra) [online] Available from: http://uk-air.defra.gov.uk/library/reports?report_id=130, **2002**.
- Pison, I., Menut, L. and Bergametti, G.: Inverse modeling of surface NO_x anthropogenic emission fluxes in the Paris area during the Air Pollution Over Paris Region (ESQUIF) campaign, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112(D24), n/a–n/a, doi:10.1029/2007JD008871, **2007**.
- Pochanart, P., Akimoto, H., Kajii, Y., Potemkin, V. M. and Khodzher, T. V.: Regional background ozone and carbon monoxide variations in remote Siberia/East Asia, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D1), ACH 7–1–ACH 7–18, doi:10.1029/2001JD001412, **2003**.

- 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(D15), 19045–19,057, doi:10.1029/98JD01212, **1998**.
- Pollack, I. B., Ryerson, T. B., Trainer, M., Parrish, D. D., Andrews, A. E., Atlas, E. L., Blake, D. R., Brown, S. S., Commane, R., Daube, B. C., Gouw, J. A. de, Dubé, W. P., Flynn, J., Frost, G. J., Gilman, J. B., Grossberg, N., Holloway, J. S., Kofler, J., Kort, E. A., Kuster, W. C., Lang, P. M., Lefer, B., Lueb, R. A., Neuman, J. A., Nowak, J. B., Novelli, P. C., Peischl, J., Perring, A. E., Roberts, J. M., Santoni, G., Schwarz, J. P., Spackman, J. R., Wagner, N. L., Warneke, C., Washenfelder, R. A., Wofsy, S. C. and Xiang, B.: Airborne and ground-based observations of a weekend effect in ozone, precursors, and oxidation products in the California South Coast Air Basin, *J. Geophys. Res.*, 117(null), D00V05, doi:10.1029/2011JD016772, **2012**.
- Préfecture des Yvelines: Direction Départementale de l'Équipement et de l'Agriculture, Classement en forêt de protection du massif de Rambouillet, **2007**.
- Presto, A. A., Miracolo, M. A., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Robinson, A. L. and Donahue, N. M.: Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Potential Source of Ambient Oxidized Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 43(13), 4744–4749, doi:10.1021/es803219q, **2009**.
- Pye, H. O. T. and Seinfeld, J. H.: A global perspective on aerosol from low-volatility organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(9), 4377–4401, doi:10.5194/acp-10-4377-2010, **2010**.
- Pye, H. O. T. and Pouliot, G. A.: Modeling the Role of Alkanes, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Their Oligomers in Secondary Organic Aerosol Formation, *Environ. Sci. Technol.*, 46(11), 6041–6047, doi:10.1021/es300409w, **2012**.
- Qin, Y., Walk, T., Gary, R., Yao, X. and Elles, S.: C₂–C₁₀ nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA—Seasonal trends and diurnal characteristics, *Atmospheric Environment*, 41(28), 6018–6032, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.008, **2007**.
- Real, E., Pisso, I., Law, K. S., Legras, B., Bousserez, N., Schlager, H., Roiger, A. and Attié, J. L.: Toward a novel high-resolution modeling approach for the study of chemical evolution of pollutant plumes during long-range transport, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D12), n/a–n/a, doi:10.1029/2009JD011707, **2010**.
- Reff, A., Eberly, S. I. and Bhave, P. V.: Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: review of existing methods, *J Air Waste Manag Assoc*, 57(2), 146–154, **2007**.
- Roberts, J. M., Fehsenfeld, F. C., Liu, S. C., Bollinger, M. J., Hahn, C., Albritton, D. L. and Sievers, R. E.: Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NO_x concentrations in the rural troposphere: Observation of air mass photochemical aging and NO_x removal, *Atmospheric Environment* (1967), 18(11), 2421–2432, doi:10.1016/0004-6981(84)90012-X, **1984**.
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R. and Pandis, S. N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, 315(5816), 1259–1262, doi:10.1126/science.1133061, **2007**.

- Roukos, J., Riffault, V., Locoge, N. and Plaisance, H.: VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations, *Environmental Pollution*, 157(11), 3001–3009, doi:10.1016/j.envpol.2009.05.059, **2009**.
- Russo, R. S., Zhou, Y., White, M. L., Mao, H., Talbot, R. and Sive, B. C.: Multi-year (2004–2008) record of nonmethane hydrocarbons and halocarbons in New England: seasonal variations and regional sources, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(10), 4909–4929, doi:10.5194/acp-10-4909-2010, **2010**.
- Ryerson, T. B., Trainer, M., Angevine, W. M., Brock, C. A., Dissly, R. W., Fehsenfeld, F. C., Frost, G. J., Goldan, P. D., Holloway, J. S., Hübler, G., Jakoubek, R. O., Kuster, W. C., Neuman, J. A., Nicks, D. K., Parrish, D. D., Roberts, J. M., Sueper, D. T., Atlas, E. L., Donnelly, S. G., Flocke, F., Fried, A., Potter, W. T., Schauffler, S., Stroud, V., Weinheimer, A. J., Wert, B. P., Wiedinmyer, C., Alvarez, R. J., Banta, R. M., Darby, L. S. and Senff, C. J.: Effect of petrochemical industrial emissions of reactive alkenes and NO_x on tropospheric ozone formation in Houston, Texas, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D8), n/a–n/a, doi:10.1029/2002JD003070, **2003**.
- Sauvage, S., Plaisance, H., Locoge, N., Wroblewski, A., Coddeville, P. and Galloo, J. C.: Long term measurement and source apportionment of non-methane hydrocarbons in three French rural areas, *Atmospheric Environment*, 43(15), 2430–2441, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, **2009**.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 2. C1 through C30 Organic Compounds from Medium Duty Diesel Trucks, *Environ. Sci. Technol.*, 33(10), 1578–1587, doi:10.1021/es980081n, **1999a**.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 1. C1 through C29 Organic Compounds from Meat Charbroiling, *Environ. Sci. Technol.*, 33(10), 1566–1577, doi:10.1021/es980076j, **1999b**.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1–C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood, *Environ. Sci. Technol.*, 35(9), 1716–1728, doi:10.1021/es001331e, **2001**.
- Schauer, J. J., Kleeman, M. J., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T.: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1–C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles, *Environ. Sci. Technol.*, 36(6), 1169–1180, doi:10.1021/es0108077, **2002**.
- Schmitz, T., Hassel, D. and Weber, F.-J.: Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars, *Atmospheric Environment*, 34(27), 4639–4647, doi:10.1016/S1352-2310(00)00303-4, **2000**.
- Von Schneidmesser, E., Monks, P. S. and Plass-Duelmer, C.: Global comparison of VOC and CO observations in urban areas, *Atmospheric Environment*, 44(39), 5053–5064, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.010, **2010**.
- Von Schneidmesser, E., Monks, P. S., Gros, V., Gauduin, J. and Sanchez, O.: How important is biogenic isoprene in an urban environment? A study in London and Paris, *Geophysical Research Letters*, 38(19), n/a–n/a, doi:10.1029/2011GL048647, **2011**.

- Schütz, S., Weißbecker, B., Klein, A. and Hummel, H. E.: Host Plant Selection of the Colorado Potato Beetle as Influenced by Damage Induced Volatiles of the Potato Plant, *Naturwissenschaften*, 84(5), 212–217, doi:10.1007/s001140050381, **1997**.
- Sciare, J., D' Argouges, O., Zhang, Q. J., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Gros, V., Beekmann, M. and Sanchez, O.: Comparison between simulated and observed chemical composition of fine aerosols in Paris (France) during springtime: contribution of regional versus continental emissions, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(24), 11987–12004, doi:10.5194/acp-10-11987-2010, **2010**.
- Seco, R., Peñuelas, J. and Filella, I.: Short-chain oxygenated VOCs: Emission and uptake by plants and atmospheric sources, sinks, and concentrations, *Atmospheric Environment*, 41(12), 2477–2499, doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.029, **2007**.
- Secretaría del Medio Ambiente del Gobierno del Distrito Federal: Inventario de emisiones de contaminantes criterio de la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) 2008 [online] Available from: <http://www.sma.df.gob.mx/sma/index.php?opcion=26&id=689>, **2010**.
- Seila, R. L., Main, H. H., Arriaga, J. L., Martínez V, G. and Ramadan, A. B.: Atmospheric volatile organic compound measurements during the 1996 Paso del Norte Ozone Study, *Science of The Total Environment*, 276(1–3), 153–169, doi:10.1016/S0048-9697(01)00777-X, **2001**.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, Wiley, **1998**.
- Seuwen, R. and Warneck, P.: Oxidation of toluene in NO_x free air: Product distribution and mechanism, *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(5), 315–332, doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1996)28:5<315::AID-KIN1>3.0.CO;2-Y, **1996**.
- Sheehan, P. E. and Bowman, F. M.: Estimated Effects of Temperature on Secondary Organic Aerosol Concentrations, *Environ. Sci. Technol.*, 35(11), 2129–2135, doi:10.1021/es001547g, **2001**.
- Shirai, T., Yokouchi, Y., Blake, D. R., Kita, K., Izumi, K., Koike, M., Komazaki, Y., Miyazaki, Y., Fukuda, M. and Kondo, Y.: Seasonal variations of atmospheric C₂–C₇ nonmethane hydrocarbons in Tokyo, *J. Geophys. Res.*, 112(D24), D24305, doi:10.1029/2006JD008163, **2007**.
- Shiraiwa, M. and Seinfeld, J. H.: Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning, *Geophysical Research Letters*, 39(24), n/a–n/a, doi:10.1029/2012GL054008, **2012**.
- Siegl, W. O., Hammerle, R. H., Herrmann, H. M., Wenclawiak, B. W. and Luers-Jongen, B.: Organic emissions profile for a light-duty diesel vehicle, *Atmospheric Environment*, 33(5), 797–805, doi:10.1016/S1352-2310(98)00209-X, **1999**.
- Simoneit, B. R. T., Cox, R. E. and Standley, L. J.: Organic matter of the troposphere—IV. Lipids in harmattan aerosols of nigeria, *Atmospheric Environment* (1967), 22(5), 983–1004, doi:10.1016/0004-6981(88)90276-4, **1988**.

- Sin, D. W. ., Wong, Y.-C. and Louie, P. K. .: Trends of ambient carbonyl compounds in the urban environment of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 35(34), 5961–5969, doi:10.1016/S1352-2310(01)00359-4, **2001**.
- Singh, H. B., Salas, L. J., Chatfield, R. B., Czech, E., Fried, A., Walega, J., Evans, M. J., Field, B. D., Jacob, D. J., Blake, D., Heikes, B., Talbot, R., Sachse, G., Crawford, J. H., Avery, M. A., Sandholm, S. and Fuelberg, H.: Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P, *J. Geophys. Res.*, 109(D15), D15S07, doi:10.1029/2003JD003883, **2004**.
- Sjostedt, S. J., Slowik, J. G., Brook, J. R., Chang, R. Y.-W., Mihele, C., Stroud, C. A., Vlasenko, A. and Abbatt, J. P. D.: Diurnally resolved particulate and VOC measurements at a rural site: indication of significant biogenic secondary organic aerosol formation, *Atmos. Chem. Phys.*, 11(12), 5745–5760, doi:10.5194/acp-11-5745-2011, **2011**.
- So, K. . and Wang, T.: C₃–C₁₂ non-methane hydrocarbons in subtropical Hong Kong: spatial–temporal variations, source–receptor relationships and photochemical reactivity, *Science of The Total Environment*, 328(1–3), 161–174, doi:10.1016/j.scitotenv.2004.01.029, **2004**.
- Song, C., Na, K. and Cocker, D. R.: Impact of the Hydrocarbon to NO_x Ratio on Secondary Organic Aerosol Formation, *Environ. Sci. Technol.*, 39(9), 3143–3149, doi:10.1021/es0493244, **2005**.
- Song, Y., Shao, M., Liu, Y., Lu, S., Kuster, W., Goldan, P. and Xie, S.: Source Apportionment of Ambient Volatile Organic Compounds in Beijing, *Environ. Sci. Technol.*, 41(12), 4348–4353, doi:10.1021/es0625982, **2007**.
- Spivakovsky, C. M., Logan, J. A., Montzka, S. A., Balkanski, Y. J., Foreman-Fowler, M., Jones, D. B. A., Horowitz, L. W., Fusco, A. C., Brenninkmeijer, C. a. M., Prather, M. J., Wofsy, S. C. and McElroy, M. B.: Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D7), 8931–8980, doi:10.1029/1999JD901006, **2000**.
- Stohl, A., Eckhardt, S., Forster, C., James, P. and Spichtinger, N.: On the pathways and timescales of intercontinental air pollution transport, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D23), ACH 6–1–ACH 6–17, doi:10.1029/2001JD001396, **2002**.
- Stohl, A. and Eckhardt, S.: Intercontinental Transport of Air Pollution: An Introduction, in *Air Pollution*, edited by A. Stohl, pp. 1–11, Springer Berlin Heidelberg., **2004**.
- Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P. and Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(9), 2461–2474, doi:10.5194/acp-5-2461-2005, **2005**.
- Su, J., Shao, M., Lu, S. and Xie, Y.: Non-methane volatile organic compound emission inventories in Beijing during Olympic Games 2008, *Atmospheric Environment*, 45(39), 7046–7052, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.09.067, **2011**.
- Sun, J., Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Zhang, Y., Ng, N. L., Sun, Y., Jayne, J. T., Zhang, X., Zhang, X. and Worsnop, D. R.: Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol

- particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmospheric Environment*, 44(1), 131–140, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.03.020, **2010**.
- Swanson, A. L., Blake, N. J., Atlas, E., Flocke, F., Blake, D. R. and Rowland, F. S.: Seasonal variations of C2–C4 nonmethane hydrocarbons and C1–C4 alkyl nitrates at the Summit research station in Greenland, *J. Geophys. Res.*, 108(D2), 4065, doi:10.1029/2001JD001445, **2003**.
- Takegawa, N., Miyakawa, T., Kondo, Y., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Worsnop, D. R. and Fukuda, M.: Seasonal and diurnal variations of submicron organic aerosol in Tokyo observed using the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *J. Geophys. Res.*, 111(D11), D11206, doi:10.1029/2005JD006515, **2006**.
- Takekawa, H., Minoura, H. and Yamazaki, S.: Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons, *Atmospheric Environment*, 37(24), 3413–3424, doi:10.1016/S1352-2310(03)00359-5, **2003**.
- Tkacik, D. S., Presto, A. A., Donahue, N. M. and Robinson, A. L.: Secondary Organic Aerosol Formation from Intermediate-Volatility Organic Compounds: Cyclic, Linear, and Branched Alkanes, *Environ. Sci. Technol.*, 46(16), 8773–8781, doi:10.1021/es301112c, **2012**.
- Tsai, J.-H., Chang, S.-Y. and Chiang, H.-L.: Volatile organic compounds from the exhaust of light-duty diesel vehicles, *Atmospheric Environment*, 61(0), 499–506, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.078, **2012**.
- Tse, C. W., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Rate constants for the gas-phase reaction of the hydroxyl radical with a series of dimethylbenzaldehydes and trimethylphenols at atmospheric pressure, *International Journal of Chemical Kinetics*, 29(7), 523–525, doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1997)29:7<523::AID-KIN6>3.0.CO;2-W, **1997**.
- Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L. and Pandis, S. N.: Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(2), 525–546, doi:10.5194/acp-10-525-2010, **2010**.
- U.S. EPA: EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0, Fundamentals & User Guide, **2008**.
- 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.*, 9(9), 2891–2918, doi:10.5194/acp-9-2891-2009, **2009**.
- Vautard, R., Martin, D., Beekmann, M., Drobninski, P., Friedrich, R., Jaubertie, A., Kley, D., Lattuati, M., Moral, P., Neininger, B. and Theloke, J.: Paris emission inventory diagnostics from ESQUIF airborne measurements and a chemistry transport model, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D17), n/a–n/a, doi:10.1029/2002JD002797, **2003**.
- Vautard, R., Honoré, C., Beekmann, M. and Rouil, L.: Simulation of ozone during the August 2003 heat wave and emission control scenarios, *Atmospheric Environment*, 39(16), 2957–2967, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.01.039, **2005**.

- Velasco, E., Lamb, B., Westberg, H., Allwine, E., Sosa, G., Arriaga-Colina, J. L., Jobson, B. T., Alexander, M. L., Prazeller, P., Knighton, W. B., Rogers, T. M., Grutter, M., Herndon, S. C., Kolb, C. E., Zavala, M., De Foy, B., Volkamer, R., Molina, L. T. and Molina, M. J.: Distribution, magnitudes, reactivities, ratios and diurnal patterns of volatile organic compounds in the Valley of Mexico during the MCMA 2002 & 2003 field campaigns, *Atmos. Chem. Phys.*, 7(2), 329–353, doi:10.5194/acp-7-329-2007, **2007**.
- Velasco, E., Pressley, S., Grivicke, R., Allwine, E., Coons, T., Foster, W., Jobson, B. T., Westberg, H., Ramos, R., Hernández, F., Molina, L. T. and Lamb, B.: Eddy covariance flux measurements of pollutant gases in urban Mexico City, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(19), 7325–7342, doi:10.5194/acp-9-7325-2009, **2009**.
- Veres, P. R., Roberts, J. M., Cochran, A. K., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Holloway, J. S., Graus, M., Flynn, J., Lefer, B., Warneke, C. and Gouw, J. de: Evidence of rapid production of organic acids in an urban air mass, *Geophys. Res. Lett.*, 38(17), L17807, doi:10.1029/2011GL048420, **2011**.
- 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., Wählin, 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(10), 827–849, doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007, **2008**.
- Villanueva-Fierro, I., Popp, C. J. and Martin, R. S.: Biogenic emissions and ambient concentrations of hydrocarbons, carbonyl compounds and organic acids from ponderosa pine and cottonwood trees at rural and forested sites in Central New Mexico, *Atmospheric Environment*, 38(2), 249–260, doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.051, **2004**.
- Volkamer, R., Jimenez, J. L., Martini, F. S., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R. and Molina, M. J.: Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected, *Geophys. Res. Lett.*, 33(17), L17811, doi:10.1029/2006GL026899, **2006**.
- Volkamer, R., Ziemann, P. J. and Molina, M. J.: Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene (C₂H₂): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.*, 9(6), 1907–1928, doi:10.5194/acp-9-1907-2009, **2009**.
- Waked, A., Afif, C. and Seigneur, C.: An atmospheric emission inventory of anthropogenic and biogenic sources for Lebanon, *Atmospheric Environment*, 50, 88–96, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.058, **2012a**.
- Waked, A., Seigneur, C., Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Afif, C., Borbon, A., Formenti, P. and Sauvage, S.: Modeling air pollution in Lebanon: evaluation at a suburban site in Beirut, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12(11), 29571–29606, doi:10.5194/acpd-12-29571-2012, **2012b**.
- Wang, H., Chen, C., Huang, C. and Fu, L.: On-road vehicle emission inventory and its uncertainty analysis for Shanghai, China, *Science of The Total Environment*, 398(1–3), 60–67, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.01.038, **2008**.

- Wang, H.-K.: Seasonal Variation and Source Apportionment of Atmospheric Carbonyl Compounds in Urban Kaohsiung, Taiwan, *Aerosol and Air Quality Research*, doi:10.4209/aaqr.2010.07.0059 [online] Available from: http://aaqr.org/Doi.php?id=5_AAQR-10-07-OA-0059&v=10&i=6&m=12&y=2010 (Accessed 24 October 2012), **2010**.
- Warbington, R. and Beardsley, D.: 2002 Estimates of Old Growth Forests on the 18 National Forests of the Pacific Southwest Region, US Department of Agriculture, Forest Service, Pacific Southwest Region, **2002**.
- Warneke, C. and De Gouw, J. A.: Organic trace gas composition of the marine boundary layer over the northwest Indian Ocean in April 2000, *Atmospheric Environment*, 35(34), 5923–5933, doi:10.1016/S1352-2310(01)00384-3, **2001**.
- Warneke, C., McKeen, S. A., Gouw, J. A. de, Goldan, P. D., Kuster, W. C., Holloway, J. S., Williams, E. J., Lerner, B. M., Parrish, D. D., Trainer, M., Fehsenfeld, F. C., Kato, S., Atlas, E. L., Baker, A. and Blake, D. R.: Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database, *J. Geophys. Res.*, 112(D10), D10S47, doi:10.1029/2006JD007930, **2007**.
- Warneke, C., Roberts, J. M., Veres, P., Gilman, J., Kuster, W. C., Burling, I., Yokelson, R. and De Gouw, J. A.: VOC identification and inter-comparison from laboratory biomass burning using PTR-MS and PIT-MS, *International Journal of Mass Spectrometry*, 303(1), 6–14, doi:10.1016/j.ijms.2010.12.002, **2011**.
- Washenfelder, R. A., Young, C. J., Brown, S. S., Angevine, W. M., Atlas, E. L., Blake, D. R., Bon, D. M., Cubison, M. J., Gouw, J. A. de, Dusanter, S., Flynn, J., Gilman, J. B., Graus, M., Griffith, S., Grossberg, N., Hayes, P. L., Jimenez, J. L., Kuster, W. C., Lefer, B. L., Pollack, I. B., Ryerson, T. B., Stark, H., Stevens, P. S. and Trainer, M. K.: The glyoxal budget and its contribution to organic aerosol for Los Angeles, California, during CalNex 2010, *J. Geophys. Res.*, 116(null), D00V02, doi:10.1029/2011JD016314, **2011**.
- Watson, J. G.: Visibility: Science and Regulation, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52(6), 628–713, doi:10.1080/10473289.2002.10470813, **2002**.
- Wildt, J., Kobel, K., Schuh-Thomas, G. and Heiden, A. C.: Emissions of Oxygenated Volatile Organic Compounds from Plants Part II: Emissions of Saturated Aldehydes, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45(2), 173–196, doi:10.1023/A:1024030821349, **2003**.
- Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M., Hering, S. V., Worsnop, D. R., Ulbrich, I. M., Docherty, K. S. and Jimenez, J. L.: Major components of atmospheric organic aerosol in southern California as determined by hourly measurements of source marker compounds, *Atmos. Chem. Phys.*, 10(23), 11577–11603, doi:10.5194/acp-10-11577-2010, **2010**.
- Xiang, Y., Delbarre, H., Sauvage, S., Léonardis, T., Fourmentin, M., Augustin, P. and Locoge, N.: Development of a methodology examining the behaviours of VOCs source apportionment with micro-meteorology analysis in an urban and industrial area, *Environmental Pollution*, 162(0), 15–28, doi:10.1016/j.envpol.2011.10.012, **2012**.

- Xie, Y. and Berkowitz, C. M.: The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas, *Atmospheric Environment*, 40(17), 3070–3091, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.065, **2006**.
- Xie, Y. and Berkowitz, C. M.: The use of conditional probability functions and potential source contribution functions to identify source regions and advection pathways of hydrocarbon emissions in Houston, Texas, *Atmospheric Environment*, 41(28), 5831–5847, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.03.049, **2007**.
- Yang, K.-L., Ting, C.-C., Wang, J.-L., Wingenter, O. W. and Chan, C.-C.: Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurement at an urban site in Taiwan, *Atmospheric Environment*, 39(18), 3221–3230, doi:10.1016/j.atmosenv.2005.02.003, **2005**.
- Yoshino, A., Nakashima, Y., Miyazaki, K., Kato, S., Suthawaree, J., Shimo, N., Matsunaga, S., Chatani, S., Apel, E., Greenberg, J., Guenther, A., Ueno, H., Sasaki, H., Hoshi, J., Yokota, H., Ishii, K. and Kajii, Y.: Air quality diagnosis from comprehensive observations of total OH reactivity and reactive trace species in urban central Tokyo, *Atmospheric Environment*, 49(0), 51–59, doi:10.1016/j.atmosenv.2011.12.029, **2012**.
- Yuan, B., Shao, M., Lu, S. and Wang, B.: Source profiles of volatile organic compounds associated with solvent use in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, 44(15), 1919–1926, doi:10.1016/j.atmosenv.2010.02.014, **2010**.
- Yuan, B., Shao, M., De Gouw, J., Parrish, D. D., Lu, S., Wang, M., Zeng, L., Zhang, Q., Song, Y., Zhang, J. and Hu, M.: Volatile organic compounds (VOCs) in urban air: How chemistry affects the interpretation of positive matrix factorization (PMF) analysis, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 117(D24), n/a–n/a, doi:10.1029/2012JD018236, **2012**.
- Yurdakul, S., Civan, M. and Tuncel, G.: Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability, *Atmospheric Research*, (0), doi:10.1016/j.atmosres.2012.09.015 [online] Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809512003171> (Accessed 2 November 2012), **2012**.
- 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(13), 4938–4952, doi:10.1021/es048568l, **2005a**.
- Zhang, Q., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R. and Jimenez, J. L.: Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 5(12), 3289–3311, doi:10.5194/acp-5-3289-2005, **2005b**.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. and Worsnop, D. R.: Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic

- aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes, *Geophys. Res. Lett.*, 34(13), L13801, doi:10.1029/2007GL029979, **2007**.
- Zhang, Q. J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H. A. C., Haeffelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S. N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C. and Perrussel, O.: Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the Volatility-Basis-Set approach within the CHIMERE model, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 12(11), 29475–29533, doi:10.5194/acpd-12-29475-2012, **2012**.
- Zheng, J., Zhang, L., Che, W., Zheng, Z. and Yin, S.: A highly resolved temporal and spatial air pollutant emission inventory for the Pearl River Delta region, China and its uncertainty assessment, *Atmospheric Environment*, 43(32), 5112–5122, doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.060, **2009**.
- Ziemba, L. D., Griffin, R. J., Cottrell, L. D., Beckman, P. J., Zhang, Q., Varner, R. K., Sive, B. C., Mao, H. and Talbot, R. W.: Characterization of aerosol associated with enhanced small particle number concentrations in a suburban forested environment, *J. Geophys. Res.*, 115(D12), D12206, doi:10.1029/2009JD012614, **2010**.

LISTE DES ILLUSTRATIONS

LISTE DES FIGURES

Figure 1 :	Agglomérations urbaines à travers le monde en 2011 (Nations Unies, 2011).....	17
Figure 2 :	Les différents modèles sources-récepteur applicables en fonction de la connaissance préalable des sources d'émissions (Viana et al., 2008). Les modèles statistiques sont caractérisés par des caractères italiques et une flèche en pointillée.....	28
Figure 3 :	Contribution relative de différentes activités aux émissions franciliennes de COG associées au secteur trafic routier pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012).....	32
Figure 4 :	Profil journalier des émissions totales des COG (en tonnes) par le trafic automobile (combustion et évaporation de carburant) pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012)	35
Figure 5 :	Contribution relative de différentes activités aux émissions franciliennes de COG associées au secteur résidentiel pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012).....	36
Figure 6 :	Profil annuel (gauche) et profil journalier (droite) des émissions totales de COG (en tonnes) par la source chauffage résidentiel pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012)	38
Figure 7 :	Contribution relative de différentes activités aux émissions franciliennes de COG associées au secteur industriel pour l'année 2010 (AIRPARIF, 2012)	39
Figure 8 :	Occupation du sol en Île-de-France selon le type de végétation (IFN, 2010)	42
Figure 9 :	Paramètres influençant l'émission d'isoprène : la température ambiante (à gauche) et le rayonnement solaire (à droite) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000)	43
Figure 10 :	Schéma de l'évolution temporelle journalière typique de la couche limite (Delmas et al., 2005).....	45
Figure 11 :	Schématisation du transport à longue distance intercontinental pour l'hémisphère nord (MetEd, 2012).....	47
Figure 12 :	Schématisation de l'oxydation d'un COV (Aumont et al., 2005) dec. : décomposition ; isom. : isomérisation.....	51
Figure 13 :	Mécanismes principaux impliqués dans la formation de l'ozone troposphérique (adapté de Camredon and Aumont, 2007).....	53
Figure 14 :	Composition relative en matière organique (vert), sulfates (rouge), nitrates (bleu), l'ammonium (orange) et chlorures (violet) de la matière particulaire submicronique mesuré par AMS en différents sites de mesures de type urbain (nom en bleu), périurbain sous le vent de centres urbains majeurs (nom en noir) et rural (nom en violet) (Zhang et al., 2007)	55
Figure 15 :	Évolution en fonction de l'âge photochimique du ratio de l'AOS mesuré et de l'AOS modélisé (Volkamer et al., 2006)	58
Figure 16 :	Évolution en fonction de l'âge photochimique du ratio de l'AOS mesuré et de l'AOS modélisé en suivant l'approche VBS (Hodzic et al., 2010).....	61
Figure 17 :	Localisation des sites de mesure MEGAPOLI	70
Figure 18 :	Schéma de HR-ToF-AMS (DeCarlo et al., 2006)	75

Figure 19 :	Composition moyenne (en masse) de l'aérosol submicronique non-réfractaire durant MEGAPOLI été (a) et MEGAPOLI hiver (b). La matière organique totale est encadrée en jaune.....	76
Figure 20 :	Préleveur automatique SASS (Smart Automatic Samplific System) de TERA environnement	78
Figure 21 :	Dérivation par la DNPH d'un composé carbonylé.....	78
Figure 22 :	Schéma de l'analyse d'un prélèvement réalisé par cartouche DNPH de type Sep-PAK®	80
Figure 23 :	Exemple de chromatogramme d'un échantillon de mélange étalon. Le nom des COVO et leurs temps de rétention associé sont reportés près du pic correspondant	82
Figure 24 :	Chromatogramme obtenu après analyse d'une cartouche échantillonnée lors de la campagne MEGAPOLI été (cartouche échantillonnée le 3 juillet 2009, entre 15h et 18h), et identification des pics correspondant au toluène, à l' α -pinène, à l'octanal et au tétradécane.....	85
Figure 25 :	Carte de contrôle de l'analyse de l'o-xylène par ATD-GC-FID	87
Figure 26 :	Carte de contrôle de l'octanal mesuré par l'ATD-GC-FID.....	88
Figure 27 :	Évolution de la résolution des pics de l'octanal et du b-pinène au cours du temps.....	88
Figure 28 :	Évolution des concentrations des m,p-xylènes, de l'hexadécane, du limonène et de l'hexanal dans les cartouches après 3 mois, 9 mois et 12 mois de conservation.....	91
Figure 29 :	Diagramme des causes et effets du processus de mesure de la concentration d'un composé sur cartouche de Carbopack B et C.	92
Figure 30 :	Évolution du débit du préleveur sur la durée d'une séquence de prélèvement.....	95
Figure 31 :	Histogramme de la répartition des incertitudes des différentes composantes de l'incertitude sur la masse des COG prélevés sur Carbopack B et C.....	101
Figure 32 :	Histogramme de la répartition des incertitudes des différentes composantes de l'incertitude sur la mesure des COVO sur cartouche de DNPH.	107
Figure 33 :	Séries temporelles de la température, de l'ozone, du NO, de NO ₂ et du CO mesurés durant la campagne MEGAPOLI été.....	114
Figure 34 :	Profils journaliers de NO (a), de NO ₂ (b) et du CO (c) durant la campagne MEGAPOLI été. Le trait plein correspond à la moyenne horaire, la zone colorée autour correspond à l'écart-type sur la moyenne.....	115
Figure 35 :	Séries temporelles de la température, de l'ozone, du NO et de NO ₂ relevés durant la campagne MEGAPOLI hiver.	116
Figure 36 :	Profils journaliers de l'ozone (a), de NO (b) et de NO ₂ (c) durant la campagne MEGAPOLI hiver. Le trait plein correspond à la moyenne horaire, la zone colorée autour correspond à l'écart-type sur la moyenne.....	117
Figure 37 :	Rose des vents au SIRTA lors de la campagne MEGAPOLI été (a) et MEGAPOLI hiver (b).	118

Figure 38 :	Retro-trajectoires FLEXPART représentatives des différents types de masse d'air arrivant au SIRTA lors des campagnes MEGAPOLI : océanique propre (a), océanique pollué (b) et continental (c).....	119
Figure 39 :	Contributions relatives de familles d'espèces aux COG totaux au SIRTA, la famille des COVO n'incluant pas les n-aldéhydes C ₆ -C ₁₀	121
Figure 40 :	Profil journalier de la hauteur de la couche limite atmosphérique durant la campagne MEGAPOLI été (a) et la campagne MEGAPOLI hiver (b). Le trait plein correspond à la moyenne horaire, la zone colorée autour correspond à l'écart-type sur la moyenne.	123
Figure 41 :	Séries temporelles de la direction et de la vitesse du vent, du toluène, pentadécane, acétaldéhyde, nonanal, α-pinène et de la MOP. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océanique propre" par un fond blanc.	132
Figure 42 :	Série temporelle hivernale de la direction et de la vitesse du vent, du toluène, pentadécane, acétaldéhyde, nonanal, α-pinène et de la MOP. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océanique propre" par un fond blanc et les masses d'air "continental" par un fond jaune.	133
Figure 43 :	Séries temporelles estivales de l'i-pentane (haut) et des m,p-xylènes (bas). Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris et les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc.	135
Figure 44 :	Séries temporelles hivernales de l'i-pentane (haut) et des m,p-xylènes (bas). Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d'air "continentales" par un fond jaune.	135
Figure 45 :	Corrélations obtenues au SIRTA et au LHVP entre COV : l'éthylbenzène et le toluène (en haut), l'i-pentane et l'i-butane (en bas), en hiver (a, c) et en été (b,d). La régression linéaire de la corrélation estivale i-pentane vs i-butane ne prend pas en compte les parties supérieures et inférieures du nuage de point. La ligne pointillée reportée dans chaque figure représente le rapport à l'émission déterminé à l'échappement automobile (Fontaine, 2000).....	138
Figure 46 :	Comparaison des corrélations entre l'éthylbenzène et le toluène à partir des données AIRPARIF de la station urbaine de fond "Châtelet" de 2003 et de 2009-2010 avec le rapport à l'émission déterminé à l'échappement automobile (Fontaine, 2000).....	140
Figure 47 :	Corrélations obtenues au SIRTA et au LHVP entre les m,p-xylènes et l'éthylbenzène en hiver (a) et en été (b). La ligne pointillée reportée dans chaque figure représente le rapport à l'émission déterminé à l'échappement automobile (Fontaine, 2000).....	141
Figure 48 :	Logigramme représentant la méthodologie d'application du PMF pour cette étude..	155
Figure 49 :	Profils de source des facteurs F1-H, F2-H et F3-H de la solution PMF hiver.....	159
Figure 50 :	Profils de source des facteurs F1-E et F2-E de la solution PMF été.....	160
Figure 51 :	Profils journaliers des facteurs F1-E et F2-E de la solution PMF été et des facteurs F1-H, F2-H et F3-H de la solution PMF hiver	163

Figure 52 :	Séries temporelles des facteurs F1-H, F2-H et F2-H du PMF hiver, des NO _x (haut) et des facteurs PMF-AMS HOA et OOA. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d'air "continentales" par un fond jaune.	165
Figure 53 :	Roses de pollution des facteurs F1-H, F2-H et F3-H de la solution PMF hiver représentées en fonction de la température.....	166
Figure 54 :	Corrélations entre le facteur PMF hiver F3-H "chauffage domestique" et les facteurs PMF-AMS HOA (en haut à gauche), OOA (en haut à droite), BBOA (en bas à gauche) et COA (en bas à droite)	167
Figure 55 :	Rose de pollution du facteur F1-E de la solution PMF été représentée en fonction de la vitesse du vent	168
Figure 56 :	Séries temporelles des facteurs F1-E et F2-E du PMF été et série temporelle du CO mesuré pendant la campagne MEGAPOLI été. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc	169
Figure 57 :	Profil de source du facteur F3-E de la solution PMF été.....	170
Figure 58 :	Profils de source des facteurs F4-H et F5-H de la solution PMF hiver	170
Figure 59 :	Profils journaliers du facteur F3-E de la solution PMF été (en haut), du facteur F4-H de la solution PMF hiver (en bas à gauche) et du facteur F5-H de la solution PMF hiver (en bas à droite)	172
Figure 60 :	Séries temporelles du facteur F3-E du PMF été et du facteur PMF-AMS OOA. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc.....	173
Figure 61 :	Séries temporelles des facteurs F4-H et F5-H du PMF hiver, des NO _x et du facteur PMF-AMS HOA. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d'air "continentales" par un fond jaune.....	174
Figure 62 :	Roses de pollution du facteur F3-E de la solution PMF été (en haut à gauche), des facteurs de la solution PMF hiver F4-H (en haut à droite) et F5-H (en bas) : la rose en bas à gauche a été représentée sur l'ensemble des contributions du facteur F5-H, la rose en bas à droite a été représentée à partir des contributions du facteur F5-H inférieures à 10 µg.m ⁻³	175
Figure 63 :	Profil de source du facteur F4-E de la solution PMF été.....	177
Figure 64 :	Profils journaliers du facteur F4-E de la solution PMF été (gauche) et de l'ozone mesuré lors de la campagne MEGAPOLI été (droite).....	178
Figure 65 :	Séries temporelles du facteur F4-E du PMF été, de l'ozone et de la température mesurés lors de la campagne MEGAPOLI été. Les masses d'air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d'air "océaniques propres" par un fond blanc.	179
Figure 66 :	Rose de pollution du facteur F4-E de la solution PMF été représentée en fonction de la température.	180

Figure 67 :	Profil de source du facteur F6-H de la solution PMF hiver.....	180
Figure 68 :	Profils journaliers du facteur F6-H de la solution PMF hiver (gauche) et de l’ozone mesuré lors de la campagne MEGAPOLI hiver (droite)	181
Figure 69 :	Séries temporelles du facteur F6-H du PMF hiver et de l’ozone mesuré lors de la campagne MEGAPOLI hiver. Les masses d’air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d’air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d’air "continentales" par un fond jaune.....	182
Figure 70 :	Rose de pollution du facteur F6-H de la solution PMF hiver représentée en fonction de la vitesse du vent.....	183
Figure 71 :	Profil de source du facteur F5-E de la solution PMF été.....	184
Figure 72 :	Profil de source du facteur F7-H de la solution PMF hiver.....	184
Figure 73 :	Profils journaliers du facteur F5-E de la solution PMF été (gauche) et du facteur F7-H de la solution PMF hiver (droite).....	185
Figure 74 :	Séries temporelles du facteur F5-E du PMF été et du CO mesuré lors de la campagne MEGAPOLI été. Les masses d’air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d’air "océaniques propres" par un fond blanc.....	186
Figure 75 :	Séries temporelles du facteur F7-H du PMF hiver. Les masses d’air de type "océanique pollué" sont identifiées par un fond gris, les masses d’air "océaniques propres" par un fond blanc et les masses d’air "continentales" par un fond jaune. ...	187
Figure 76 :	Roses de pollution du facteur F5-E de la solution PMF été (gauche) et du facteur F7-H de la solution PMF hiver (droite) représentées en fonction de la température.	187
Figure 77 :	Diagrammes circulaires des contributions relatives des différents profils de source PMF aux COG totaux de la campagne MEGAPOLI hiver (a) et de la campagne MEGAPOLI été (b)	190
Figure 78 :	Série temporelle des contributions relatives des facteurs de la solution PMF été. Les périodes sous l’influence de masses d’air "océaniques polluées" sont repérées par des rectangles gris au dessus de la série temporelle. Autrement, le SIRTA est sous l’influence de masses d’air "océaniques propres"	191
Figure 79 :	Série temporelle des contributions relatives des facteurs de la solution PMF hiver. Les périodes sous l’influence de masses d’air "océaniques polluées" sont repérées par des rectangles gris au dessus de la série temporelle, celles sous l’influence de masses d’air "continentales" par des rectangles jaunes. Autrement, le SIRTA est sous l’influence de masses d’air "océaniques propres"	191
Figure 80 :	Contribution relative des facteurs de source PMF hivernaux (gauche) et estivaux (droite) aux concentrations des composés aromatiques.....	194
Figure 81 :	Contribution relative des facteurs de source PMF hivernaux (gauche) et estivaux (droite) aux concentrations des alcanes	195
Figure 82 :	Contribution relative des facteurs de source PMF hivernaux (gauche) et estivaux (droite) aux concentrations des COV oxygénés	196
Figure 83 :	Contribution relative des facteurs de source PMF hivernaux (gauche) et estivaux (droite) aux concentrations des composés biogéniques.....	197

Figure 84 :	Contribution relative des facteurs estivaux aux différents COG en fonction de leur constante de vitesse avec OH, k_{OH} (Atkinson and Arey, 2003).....	198
Figure 85 :	Évolution temporelle des concentrations du toluène et de l'hexadécane soumis à une réaction d'oxydation de premier ordre par le radical OH. L'âge photochimique maximum des masses d'air arrivant au SIRTA est repéré par la droite verticale.....	212
Figure 86 :	Corrélation entre le facteur PMF HOA et les teneurs en CO observés au SIRTA. Les corrélations observées en d'autres sites, dont le LHVP, sont également reportées (Zhang et al., 2005b; Takegawa et al., 2006).	215
Figure 87 :	Distribution des concentrations de la Matière Organique Particulaire (MOP) en fonction des concentrations en CO au SIRTA durant la campagne MEGAPOLI été et selon le rapport O_3/CO	216
Figure 88 :	Distribution de la MOP selon les sources primaire (AOP) et secondaire (AOS). Comparaison entre l'AOS observé et l'AOS estimé à partir des COV (AOS_COV précurseurs) et des COV-I (AOS_COV-I précurseurs) au SIRTA durant la campagne MEGAPOLI été. Les nombres dans les barres indiquent la concentration massique par ppm de CO attribuée à chaque type de matière organique.	219
Figure 89 :	Rapport à l'émission et rendement de formation d'AOS (haut) des espèces gazeuses mesurées au SIRTA et leur produit (bas).....	219
Figure 90 :	Séries temporelles des concentrations d'AOS (1) mesuré au SIRTA (facteur PMF OOA), (2) estimé à partir des COV, (3) estimé à partir des COV et COV-I et (4) estimé à partir des COV, COV-I et de l'isoprène. Les bandes grises en arrière-plan de la figure identifient les périodes sous influence de masses d'air "océanique pollué", les autres périodes étant sous celles de type "océanique propre"	220
Figure 91 :	Corrélation entre l'AOS estimé (1) à partir des COV seuls, (2) à partir des COV et des COV-I et l'AOS mesuré au SIRTA. Les points grisés correspondent aux surestimations de l'AOS imputées à l'ensemble COV et COV-I et n'ont pas été pris en compte dans l'analyse de regression.....	221
Figure 92 :	Contributions relatives moyennes à la formation d'AOS, déterminés à partir des Y ou des SOAP, des cinq facteurs PMF des COG identifiés au SIRTA pour la campagne MEGAPOLI été (juillet 2009). Les barres d'erreurs correspondent aux écart-types sur les moyennes. Près de la nomenclature des facteurs : le pourcentage de contribution des facteurs aux COG ; près du coin droit en haut de chaque histogramme : la contribution relative des facteurs à la formation d'AOS.	225
Figure 93 :	Série temporelle des contributions relatives des différents facteurs PMF des COG à la formation d'AOS ; les résultats obtenus à partir des Y sont reportés sous la forme d'une ligne et de marqueurs ronds, ceux à partir des SOAP correspondent au tracé remplis jusqu'à l'abscisse. Les bandes grises en arrière-plan de la figure identifient les périodes sous influence de masses d'air "océanique pollué", les autres périodes étant sous celles de type "océanique propre"	228
Figure 94 :	Carte du bassin de Los Angeles situant : le site de mesure (<i>CalNex Ground Site</i>), le centre de Los Angeles (<i>Downtown L.A.</i>), l'aéroport de Los Angeles (LAX) et enfin l'océan Pacifique dont la baie de Santa Monica (<i>Santa Monica Bay</i>) a été identifiée (Washenfelder et al., 2011).....	235

Figure 95 :	Série temporelle de quelques paramètres météorologiques lors de CalNex	237
Figure 96 :	Rose des vents diurne entre 06h et 22h (a) et 22h et 06h (b) sur le site de Pasadena	237
Figure 97 :	Profil journalier du CO, du benzène, de NO ₂ +O ₃ et de l'acétaldéhyde, du 1,2,4-triméthylbenzène et du styrène. Le trait plein correspond à la moyenne horaire, la zone colorée autour correspond à l'écart-type sur la moyenne	240
Figure 98 :	Profil de source du facteur PMF F1.....	243
Figure 99 :	Profil journalier normalisé par le CO (gauche) et corrélation entre l'isoprène et la somme de ses produits d'oxydation (droite).....	244
Figure 100 :	Corrélation entre le facteur F1 et le CO, en fonction de l'heure de prélèvement. La corrélation des seules données nocturnes (22h-06h) est présentée dans la sous-fenêtre.	245
Figure 101 :	Profil de source du facteur PMF F2.....	245
Figure 102 :	Profil journalier normalisé par le CO (gauche) et rose de pollution (droite) du facteur PMF F2.....	246
Figure 103 :	Profil de source du facteur PMF F3.....	247
Figure 104 :	Corrélation entre F3 et le DMS	247
Figure 105 :	Profil journalier normalisé par le CO du facteur PMF F3	248
Figure 106 :	Profil de source du facteur PMF F4.....	249
Figure 107 :	Profil journalier normalisé par le CO (gauche) et rose de pollution (droite) du facteur PMF F4.....	249
Figure 108 :	Corrélations entre le facteur F4 et CO (a) et l'ozone (b).....	250
Figure 109 :	Profils de source des facteurs PMF F5, F6, F7 et F8.....	251
Figure 110 :	Corrélation entre les facteurs F5 (a), F6 (b), F7 (c) et F8 (d) et CO en fonction de l'heure de prélèvement	252
Figure 111 :	Profil journalier des facteurs PMF F5, F6, F7 et F8 normalisés par (CO-105) ppb. .	253
Figure 112 :	Rose de pollution des facteurs F5, F-, F7 et F8 représentées en fonction de l'âge photochimique	255
Figure 113 :	Contribution relative moyenne (% de masse) des facteurs de source PMF au carbone organique gazeux total mesuré à Pasadena.....	257
Figure 114 :	Série temporelle des 8 facteurs PMF de la solution optimale pour les COV(O) mesurés à Pasadena ; les périodes caractérisées par un fond gris identifient les weekends du reste de la semaine	258
Figure 115 :	Contributions relatives moyennes à la formation d'AOS, déterminés à partir des Y ou des SOAP, des huit facteurs de source du carbone organique gazeux identifiés à Pasadena pour la campagne CalNex. Les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur la moyenne. Près de la nomenclature des facteurs : la contribution relative des facteurs au carbone organique gazeux ; près du coin droit en haut de chaque histogramme : la contribution relative des facteurs à la formation d' AOS.	260

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 :	Types d'activités répertoriés dans l'inventaire AIRPARIF et leurs émissions de COG en 2010 (AIRPARIF, 2012).....	32
Tableau 2 :	Extraits des profils d'émissions en COG de diverses sources du secteur trafic routier (% massique) (Passant, 2002). Seules les contributions des COG supérieures à 1% sont détaillées	34
Tableau 3 :	Composition relative en COG (% massique) des émissions liées au chauffage domestique en fonction du type de combustible (Passant, 2002).....	38
Tableau 4 :	Extraits des profils d'émissions en COG de diverses activités du secteur industriel (% massique) (Passant, 2002). Seules les contributions des COG supérieures à 1% sont détaillées	40
Tableau 5 :	Constantes cinétiques ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et temps de vie de COG avec les oxydants OH, NO_3 et O_3 (Atkinson and Arey, 2003)	49
Tableau 6 :	Rendements de formation d'AOS, Y, (Seinfeld and Pandis, 1998) de précurseurs organiques gazeux	59
Tableau 7 :	Mesures indirectes du carbone organique gazeux au SIRTA durant MEGAPOLI.	72
Tableau 8 :	Mesures directes du carbone organique gazeux et d'autres données complémentaires (CO, NO_x , paramètres météorologiques) au SIRTA et au LHVP durant MEGAPOLI.	73
Tableau 9 :	Gradient de concentration appliqué à la chaîne HPLC lors de l'analyse des cartouches de DNPH.....	81
Tableau 10 :	Caractéristiques des colonnes chromatographiques utilisées en GC-FID	89
Tableau 11 :	Limites de détection (ppt) des composés selon la colonne chromatographique	89
Tableau 12 :	Incertitude relative sur la concentration, u(C), de composés organique mesurés sur cartouches de CarboPack B et C	102
Tableau 13 :	Incertitude relative sur la concentration des composés carbonylés mesurés sur cartouche de DNPH.	108
Tableau 14 :	Moyennes et écart-types de la température et de la vitesse du vent des différentes classes de rétro-trajectoire et leur fréquence lors des campagnes MEGAPOLI.	120
Tableau 15 :	Concentration moyenne saisonnière et écart-type (σ) des différentes espèces organiques gazeuses mesurées au SIRTA.	122
Tableau 16 :	Concentrations moyennes en toluène et en i-pentane en différents sites.....	129
Tableau 17 :	Moyennes et écart-types saisonniers de composés organiques selon le type de masse d'air.....	134
Tableau 18 :	Nombre de données manquantes et de données inférieures à la limite de détection, et pourcentage de données remplacées de chaque COV et COV-I mesurés au SIRTA lors des campagnes MEGAPOLI. Les espèces dont le pourcentage de données remplacées	

	est en italique gras et souligné ont été écartées des analyses PMF car elles présentent au moins 75% de données remplacées.....	149
Tableau 19 :	Rapport signal-sur-bruit des différentes espèces mesurées lors des campagnes MEGAPOLI été et hiver. Les espèces pour lesquelles la valeur du rapport signal-sur-bruit est surlignée ont été pondérées en multipliant leurs incertitudes par 3.	152
Tableau 20 :	Paramètres de modélisation par PMF des observations des composés organiques gazeux lors des campagnes MEGAPOLI été et hiver.....	156
Tableau 21 :	Coefficient de détermination r^2 des corrélations entre les données observées et les données modélisées d'une espèce. Les coefficients de r^2 supérieurs à 75% sont indiqués en gras, ceux inférieurs à 25% sont soulignés.....	157
Tableau 22 :	Nom et abréviation des facteurs PMF des solutions optimales PMF hiver et été des espèces gazeuses mesurées au SIRTA.....	188
Tableau 23 :	Rendements de formation d'AOS, Y, de composés aromatiques en fonction de la concentration en NO_x du milieu réactionnel.....	206
Tableau 24 :	Mesures du carbone organique gazeux et autres indicateurs de la qualité de l'air pendant la campagne CalNex	236
Tableau 25 :	Moyennes, concentrations minimale et maximales, limite de détection et incertitude relatives sur les concentrations des différents COG mesurés à Pasadena.....	239
Tableau 26 :	Paramètres de modélisation par PMF des observations du carbone organique gazeux	242
Tableau 27 :	Rapport d'espèces anthropiques ($\mu\text{g.m}^{-3} / \mu\text{g.m}^{-3}$)	254
Tableau 28 :	Caractérisation des facteurs de source PMF des COV(O) mesurés à Pasadena	256

ANNEXES

Annexe 1 Analyses PMF et rotation des matrices : principe du paramètre Fpeak

La solution de l'équation matricielle (5) n'est pas unique, car chacune des matrices F et G peuvent être soumises à des rotations. En effet, une rotation permet de transformer la paire de matrices (G, F) en la paire (\tilde{G} , \tilde{F}) telle que :

$$\tilde{G} = G \cdot T^{-1} \text{ et } \tilde{F} = T^{-1} \cdot F$$

avec T matrice p×p et $TT^{-1} = I$, la matrice d'identité. Le produit de ces matrices ainsi modifiées est tel que :

$$\tilde{G} \cdot \tilde{F} = G \cdot T \cdot T^{-1} \cdot F = G \cdot F$$

Dès lors, il apparaît que Q(E) puisse correspondre aussi bien à (G, F) qu'à (\tilde{G} , \tilde{F}) faisant de ces deux paires de matrices des solutions à l'équation (5).

Lors des analyses PMF, l'ambigüité rotationnelle des matrices peut être contrôlée à l'aide du paramètre Fpeak. Ce dernier permet d'imposer la contrainte de non-négativité et de réduire la liberté de rotation en utilisant les fonctions de régularisation P et R dans une nouvelle fonction :

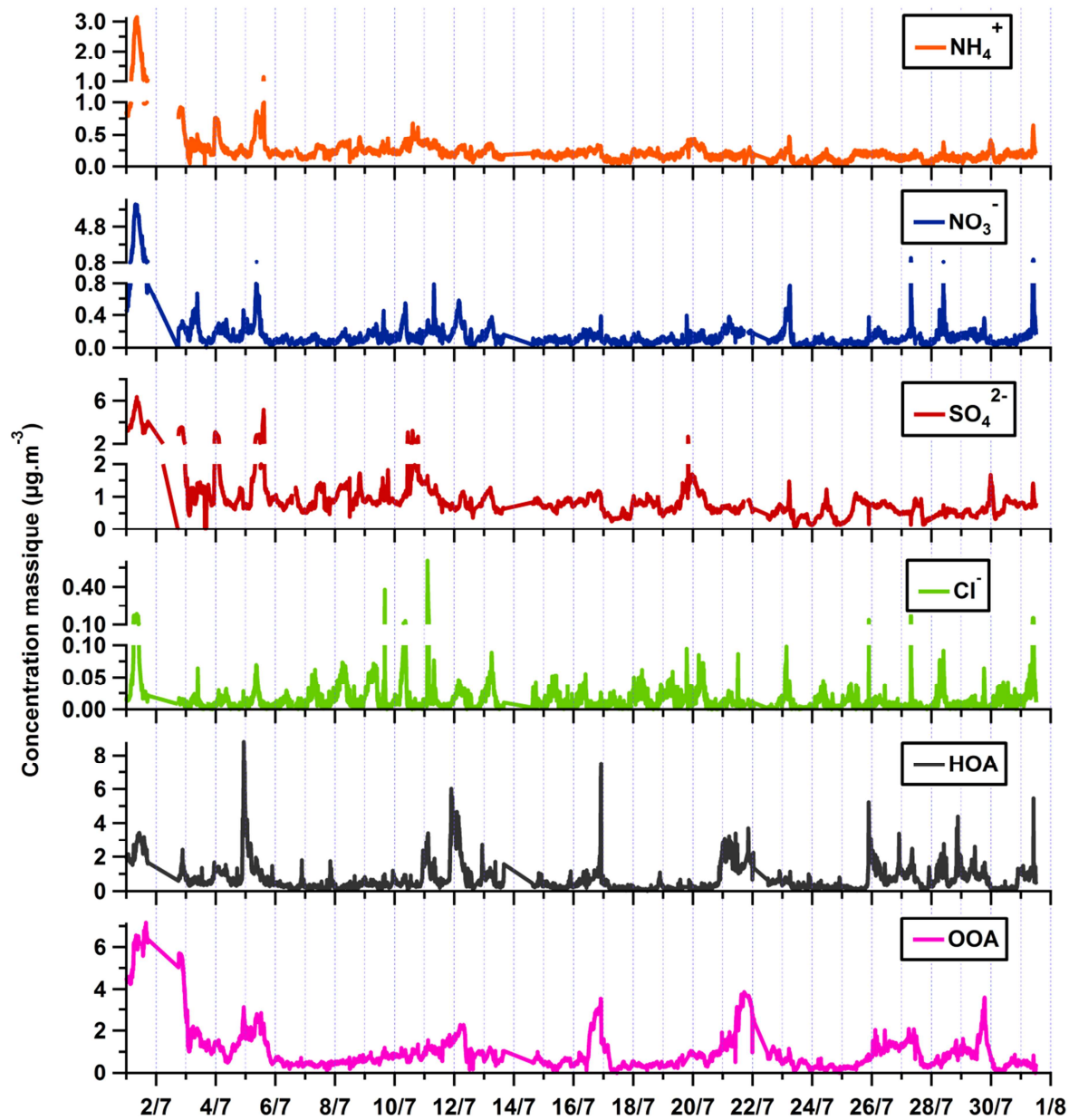
$$\bar{Q}(E, G, F) = Q(E) + P(G) + P(F) + R(G) + R(F) \quad (70)$$

$$\begin{aligned} \bar{Q}(E, G, F) = & \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right)^2 - \alpha \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p \log g_{ik} - \beta \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^n \log f_{kj} \\ & + \gamma \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^p g_{ik}^2 + \delta \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^n f_{kj}^2 \end{aligned} \quad (71)$$

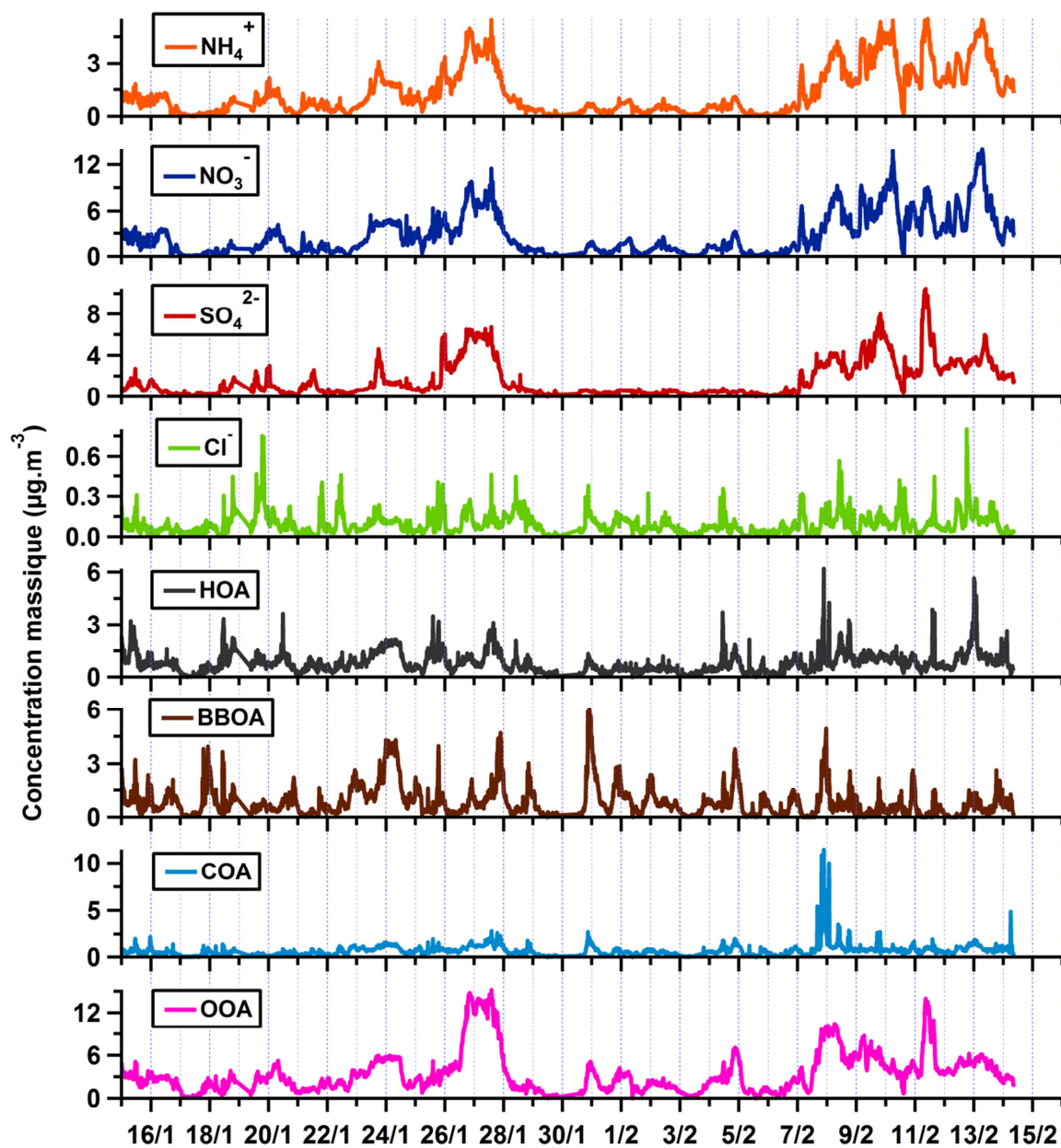
Les coefficients α , β , γ et δ diminuent alors au cours des différentes itérations.

Ainsi, Fpeak permet le changement de la fonction Q(E) en $\bar{Q}(E, G, F)$, pour que les matrices R(G) et R(F) soient finalement soumises à une rotation positive ou négative selon la valeur du paramètre.

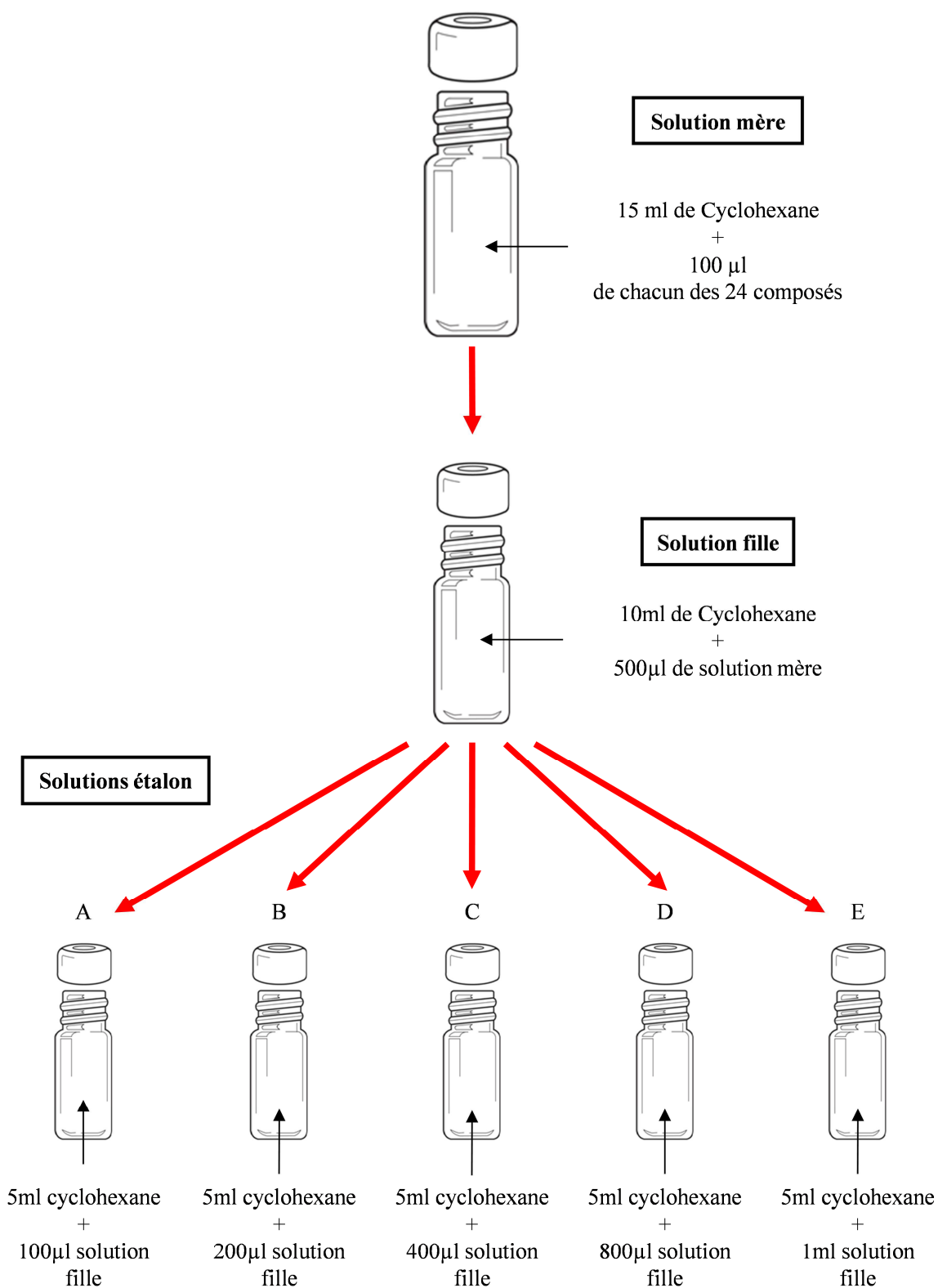
Annexe 2 Série temporelle des différents constituants de la matière particulaire submicronique non-réfractaire mesuré lors de la campagne MEGAPOLI été



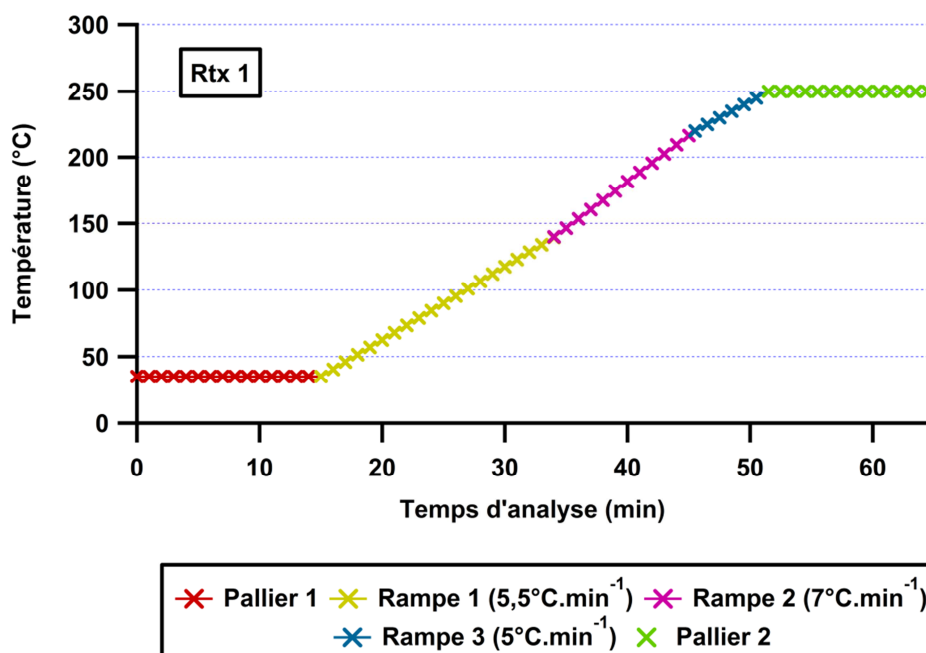
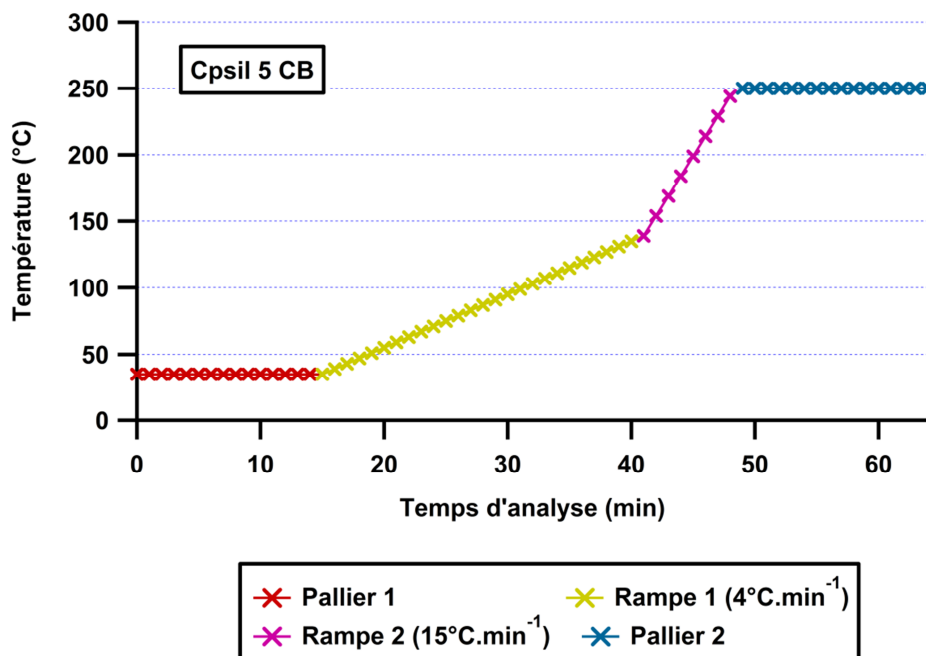
Annexe 3 Série temporelle des différents constituants de la matière particulaire submicronique non-réfractaire mesuré lors de la campagne MEGAPOLI hiver



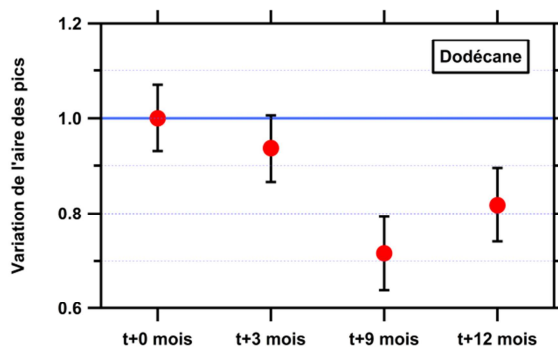
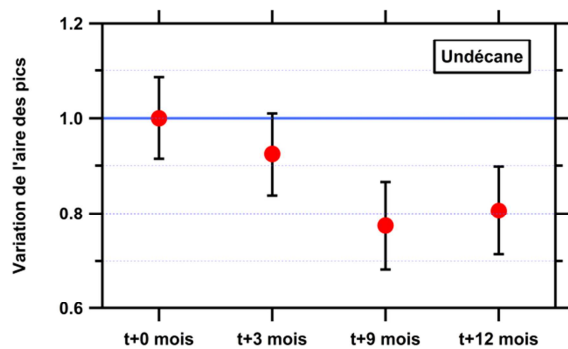
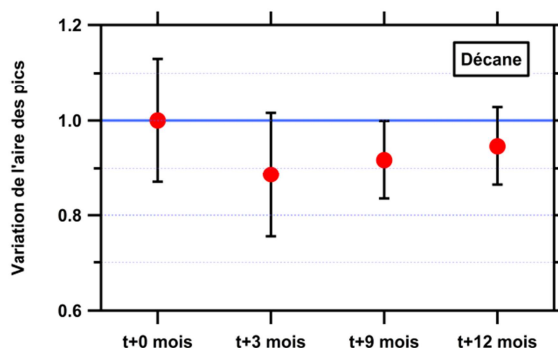
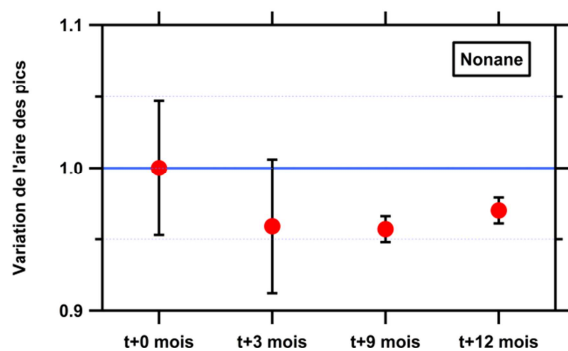
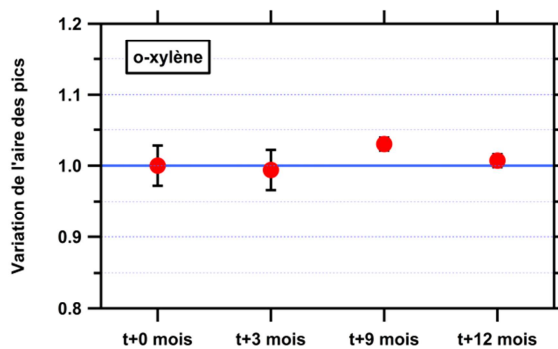
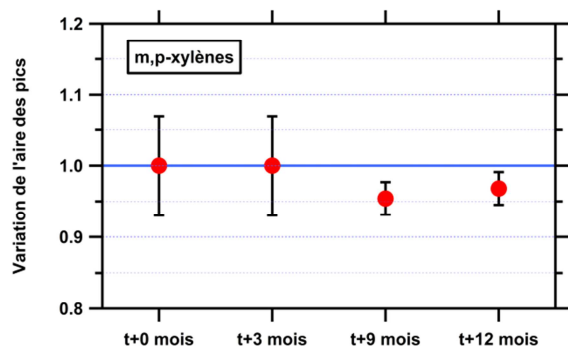
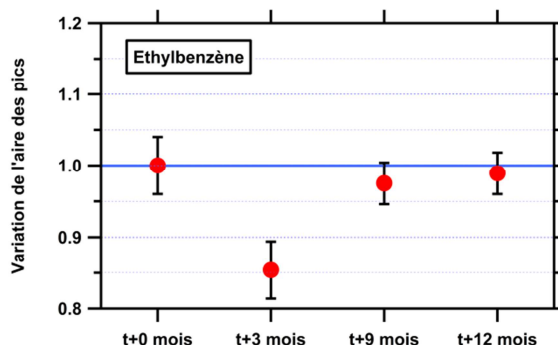
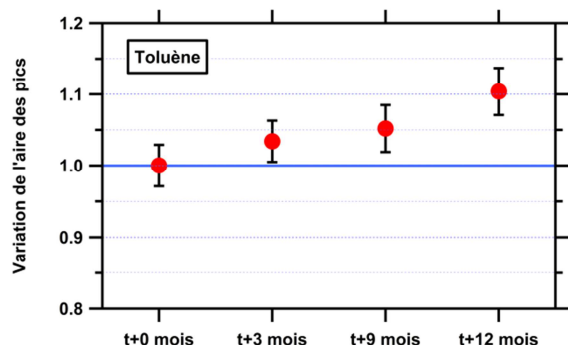
Annexe 4 Préparation des solutions étalons pour l'analyse des composés piégés dans les cartouches de Carbopack B et C



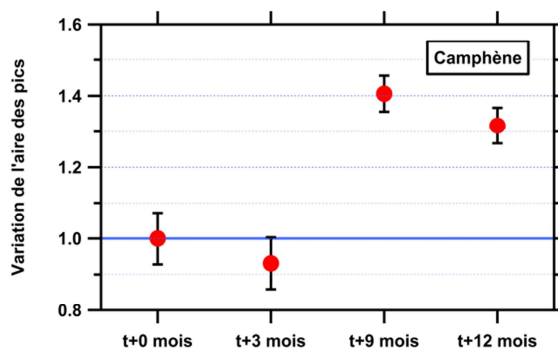
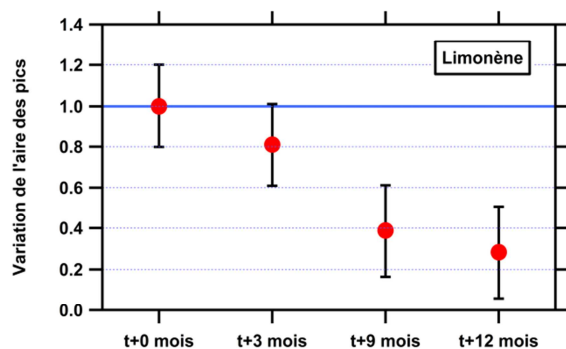
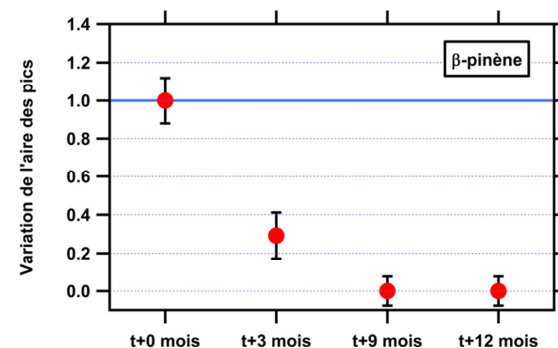
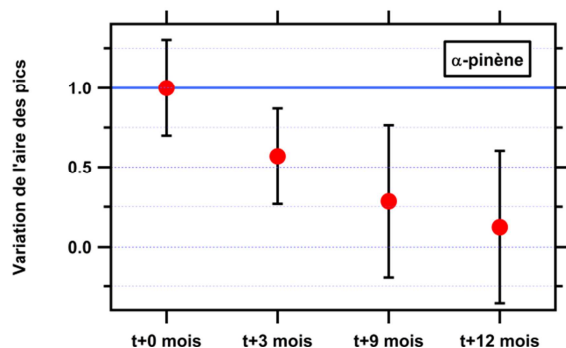
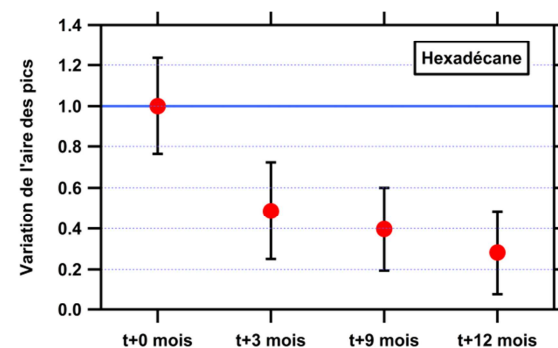
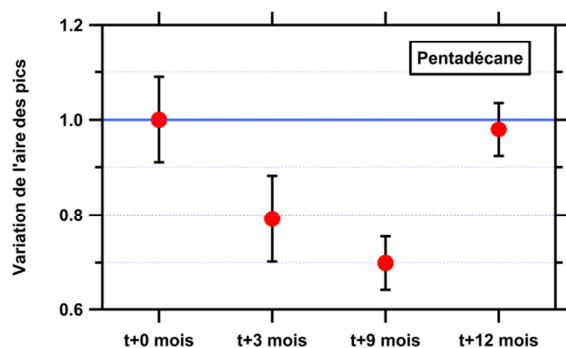
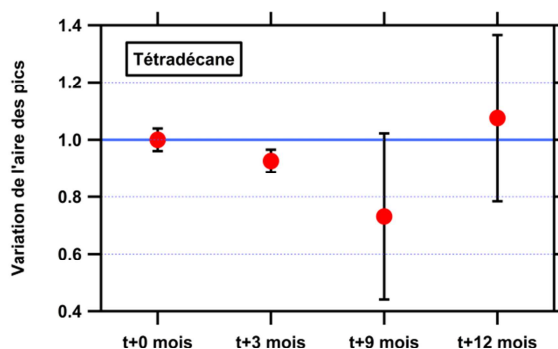
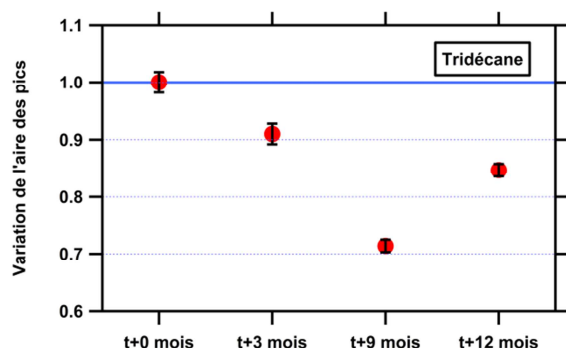
Annexe 5 Programmes de température appliqués à chacune des colonnes lors des analyses en ATD-GC-FID



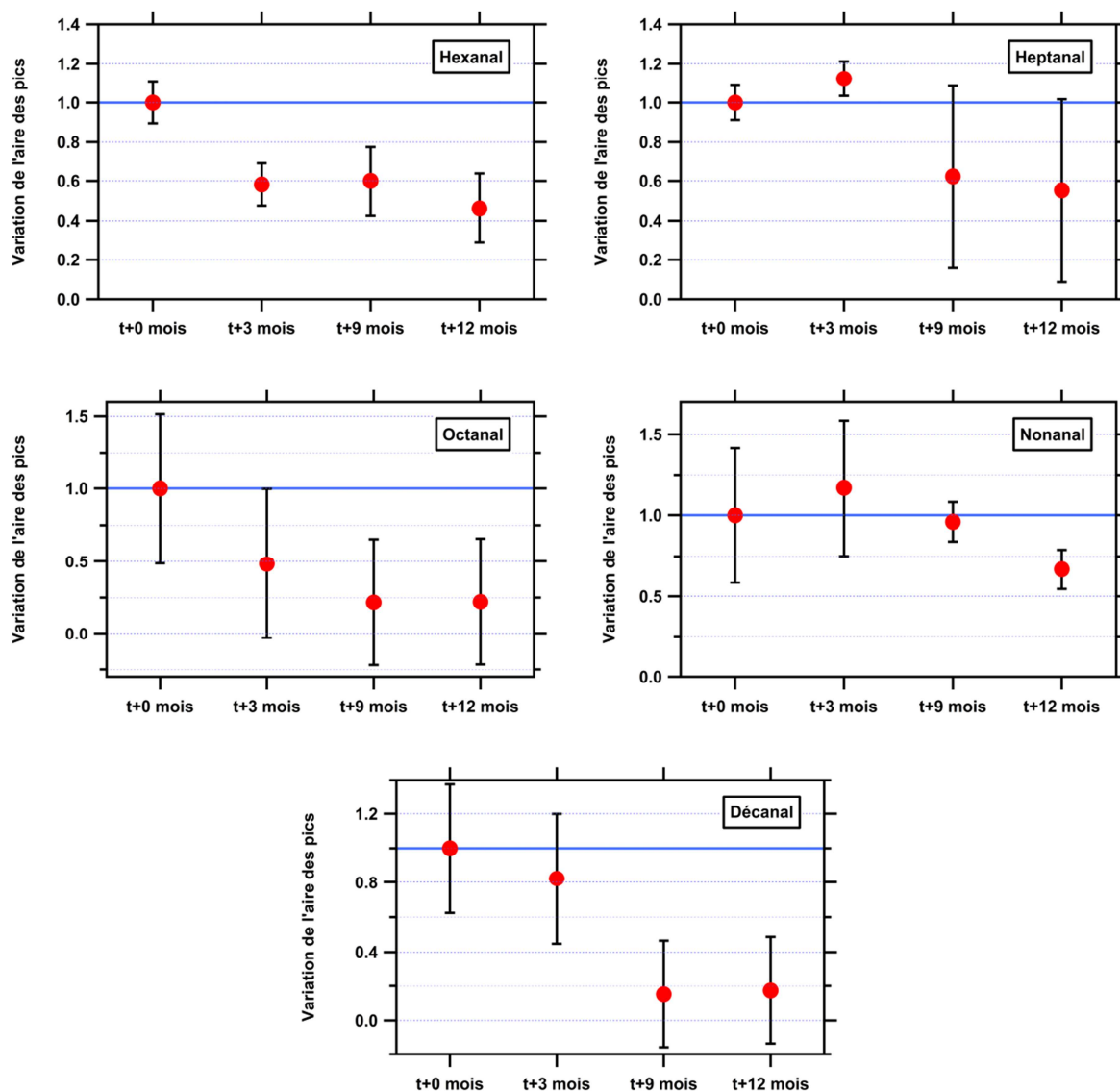
Annexe 6 Test de conservation sur les composés mesurés par adsorption sur cartouche de Carbopack B et C



Annexe 6 (suite) : Test de conservation sur les composés mesurés par adsorption sur cartouche de Carbopack B et C

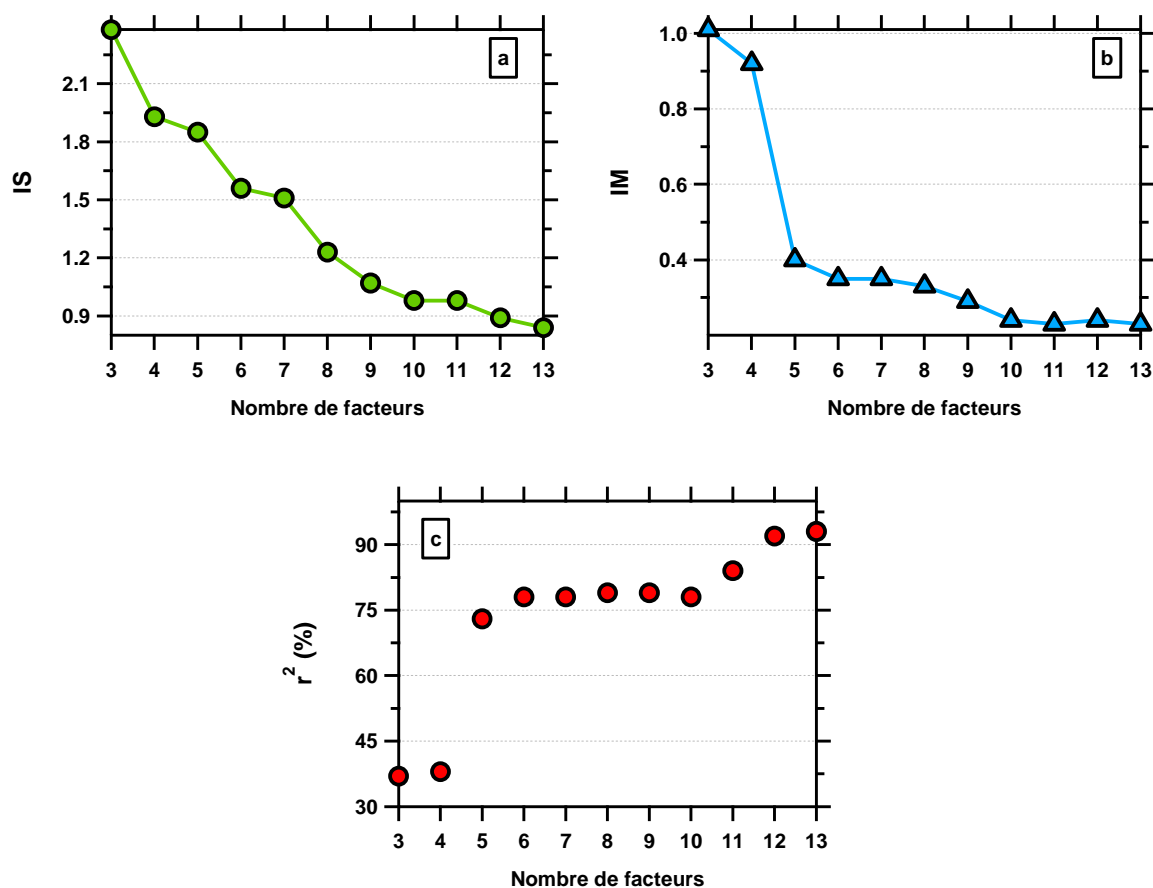


Annexe 6 (suite et fin) : Test de conservation sur les composés mesurés par adsorption sur cartouche de Carbopack B et C

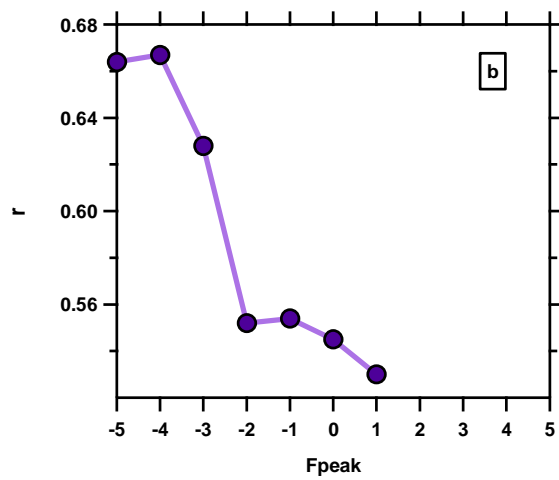
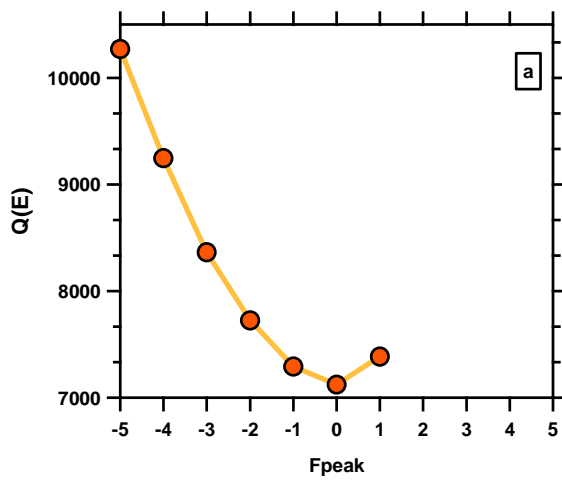


Annexe 7 Identification des solutions optimales des analyses PMF été à partir des paramètres statistiques

- La détermination de la solution optimale des analyses PMF doit considérer les variations d'IM, d'IS et de r^2 les plus importantes d'un facteur à l'autre. Lorsque ces différents indicateurs statistiques sont représentés en fonction du nombre de facteurs, il faut alors identifier la solution à k facteur pour laquelle la rupture de pente est la plus importante, car elle traduit une modélisation des espèces améliorée par rapport à la solution à (k-1) facteur. Dans le cas de la modélisation des données estivales, un écart important entre les solutions à 4 et 5 facteurs est observé à partir des courbes de IM et de r^2 en fonction du nombre de facteurs. La solution à 5 facteurs a donc été choisie pour être la solution idéale, aucune rupture importante des pentes de ces indicateurs n'étant observée pour un nombre entre deux facteurs plus important.

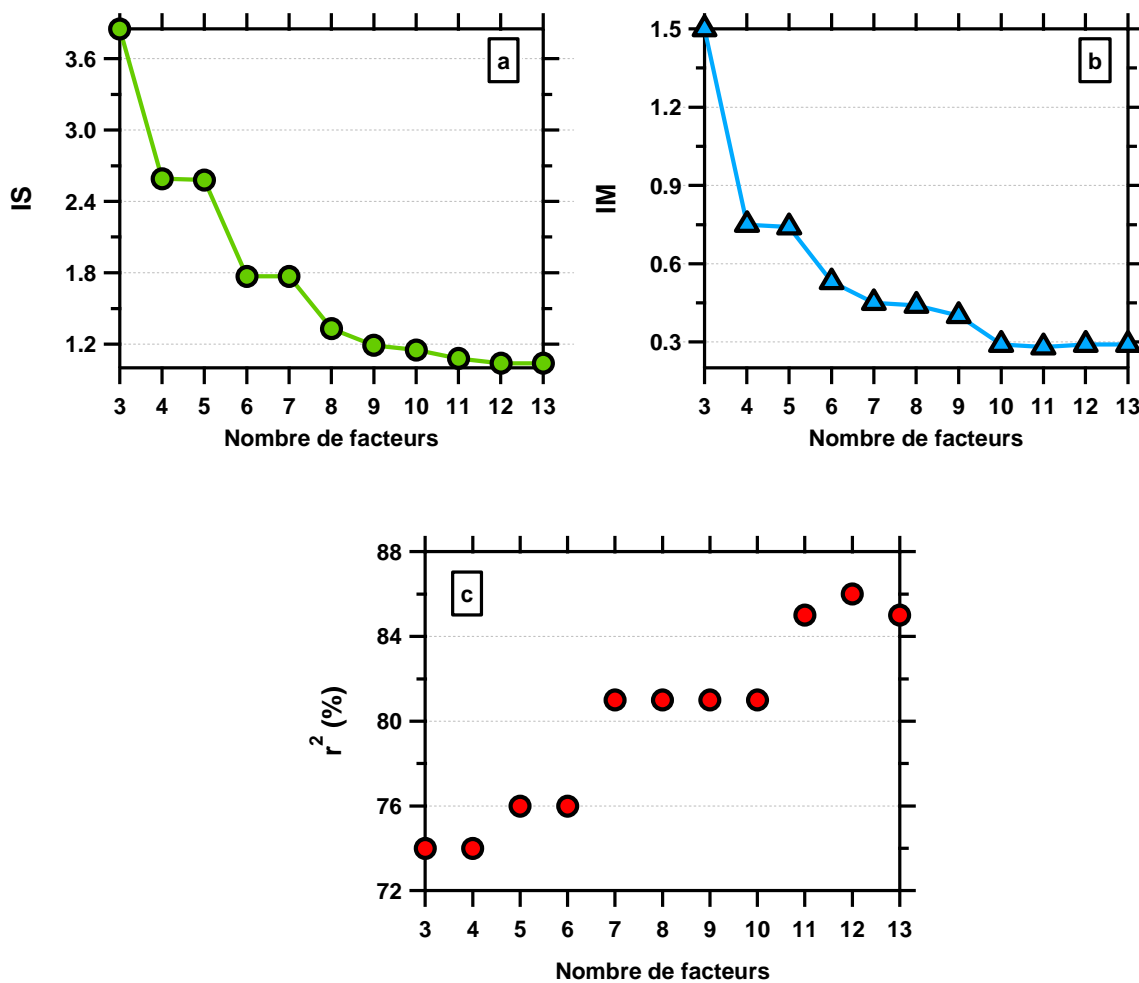


- La détermination de la valeur optimale de F_{peak} doit considérer les variations de $Q(E)$ et de r , coefficient de corrélation des facteurs. Lorsque ces différents indicateurs statistiques sont représentés en fonction du nombre de facteurs, il faut alors identifier la valeur du F_{peak} pour laquelle $Q(E)$ et de r sont minimaux. Dans le cas de la modélisation des données estivales, $Q(E)$ est minimal pour une valeur de F_{peak} égale à 0. Pour cette même valeur, la corrélation entre les facteurs est la deuxième moins importante. F_{peak} a donc été pris égal à zéro

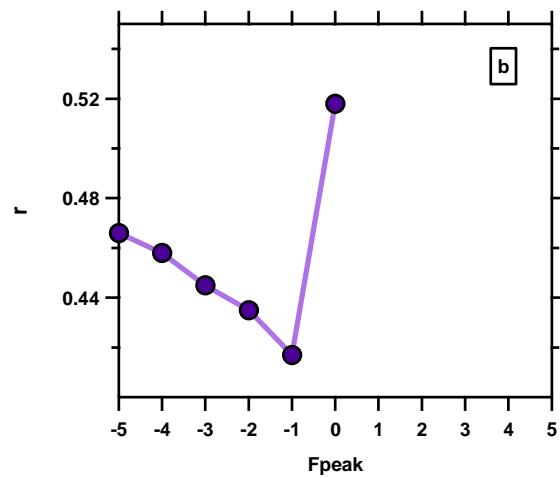
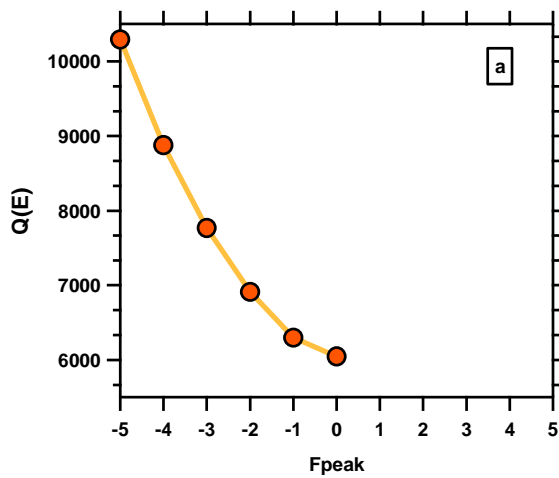


Annexe 8 Identification des solutions optimales des analyses PMF hiver à partir des paramètres statistiques

- Dans le cas de la modélisation des données hivernales, un écart important entre les solutions à 6 et 7 facteurs est observé à partir des courbes de IS et de r^2 en fonction du nombre de facteurs. La solution à 7 facteurs a donc été choisie pour être la solution idéale

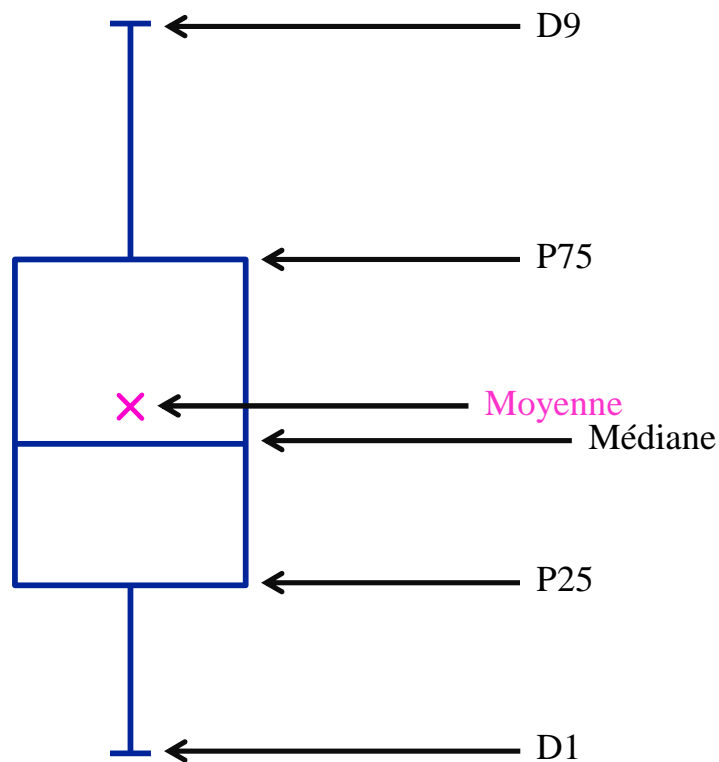


- La détermination de la valeur optimale de F_{peak} doit considérer les variations de $Q(E)$ et de r , coefficient de corrélation des facteurs. Lorsque ces différents indicateurs statistiques sont représentés en fonction du nombre de facteurs, il faut alors identifier la valeur du F_{peak} pour laquelle $Q(E)$ et de r sont minimaux. Dans le cas de la modélisation des données hivernales, r est minimal pour une valeur de F_{peak} égale à -1. Pour cette même valeur de F_{peak} , $Q(E)$ a la deuxième valeur la moins importante. F_{peak} a donc été pris égal à -1



Annexe 9 Les boîtes à moustaches

Les boîtes à moustache sont des représentations graphiques permettant de réunir sur un même tracé plusieurs caractéristiques statistiques pour un jeu de variables numériques. La boîte à moustache se présente sous la forme d'un rectangle représentant les valeurs comprises entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile de l'ensemble des données. Les moustaches, segments issus de la boîte, s'étirent jusqu'au premier décile (D1) et le neuvième décile (D9). Une croix représente la moyenne arithmétique des données et le segment qui partage la boîte symbolise la médiane.



Annexe 10 Constantes de vitesses des différents composés avec le radical hydroxyle (Atkinson and Arey, 2003)

Composé	$10^{12} k_{OH} (298 K)$ ($cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$)
i-butane	2.12
n-butane	2.3
i-pentane	3.6
n-pentane	3.8
Hexane	5.2
Nonane	9.7
Décane	11
Undécane	12.3
Dodécane	13.2
Tridécane	15.1
Tetradécane	17.9 (312 K)
Pentadécane	20.7 (312 K)
Hexadécane	23.2 (312 K)
Benzène	1.22
Toluène	5.63
Ethylbenzène	7
m,p-xylènes	23.1 ; 14.3
o-xylène	13.6
α -pinène	52.3
β -pinène	74.3
Camphène	53
Limonène	164
Isoprène	100
Formaldéhyde	9.37
Acétaldéhyde	15
Acétone	0.17
Propanal	20
Méthylvinylcétone (MVK)	20
Buténal	36.0 ^b
Butan-2-one (MEK)	1.22
Méthacroléine	29
i,n-butanal	26
Benzaldéhyde	12
Glyoxal	11
i-pentanal	33 – 37
Pentanal + o-tolualdéhyde	28 ; 18
m,p-tolualdehydes	17 ; 13
Méthylglyoxal	15
2,5-diméthylbenzaldéhyde	43.7 ^c
Hexanal	30
Heptanal	30
Octanal	28.6 ^a
Nonanal	30.0 ^a
Decanal	31.4 ^a

a : Hellén et al. (2004); b: Atkinson (1986); c: Tse et al. (1997)

Annexe 11 Rendements de formation d'AOS et rapports à l'émission des espèces gazeuses

	Y ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{ppm}_{\text{cov}}^{-1}$)	Références	ER COV/CO (ppt/ppb)	Références
n-butane	0	Seinfeld and Pandis. (1998)	10,1	Borbon et al. (2013)
i-butane	0	Seinfeld and Pandis. (1998)	4,53	Borbon et al. (2013)
n-pentane	0	Seinfeld and Pandis. (1998)	3,08	Borbon et al. (2013)
i-pentane	0	Seinfeld and Pandis. (1998)	10,8	Borbon et al. (2013)
Hexane	0	Seinfeld and Pandis. (1998)	1,15	Borbon et al. (2013)
Benzène	1,18	Ng et al. (2007b)	1,07	Borbon et al. (2013)
Toluène	1,15	Ng et al. (2007b)	12,3	Borbon et al. (2013)
Ethylbenzène	1,15	Ng et al. (2007b) Odum et al. (1997)	0,95	Borbon et al. (2013)
m,p-Xylène	1,58	Ng et al. (2007b)	4,59	Borbon et al. (2013)
o-Xylène	1,58	Ng et al. (2007b) Odum et al. (1997)	1,09	Borbon et al. (2013)
n-nonane	0,42	Lim and Ziemann (2009)	0,26	Borbon et al. (2013)
n-décane	0,85	Lim and Ziemann (2009)	0,46	Borbon et al. (2013)
n-undecane	1,73	Lim and Ziemann (2009)	0,39	Borbon et al. (2013)
n-dodecane	2,42	Lim and Ziemann (2009)	0,28	Borbon et al. (2013) Fontaine (2000)
n-tridecane	3,30	Lim and Ziemann (2009)	0,29	Borbon et al. (2013) Fontaine (2000)
n-tetradecane	4,39	Lim and Ziemann (2009)	0,44	Borbon et al. (2013) Fontaine (2000)
n-pentadecane	5,45	Lim and Ziemann (2009)	0,32	Borbon et al. (2013) Fontaine (2000)
n-hexadecane	7,25	Lim and Ziemann (2009)	0,29	Borbon et al. (2013) Fontaine (2000)

Annexe 12 Y moyen de formation d'AOS

Composé	Y (%)	$f_{jk} \times Y_j$ (%)				
		Auto F1-E	Épisodique F2-E	Terpènes F3-E	COVO+évap. F4-E	Fond F5-E
i-butane	nd	-	-	-	-	-
n-butane	nd	-	-	-	-	-
i-pentane	nd	-	-	-	-	-
n-pentane	nd	-	-	-	-	-
Hexane	nd	-	-	-	-	-
Nonane	8,08	0,13	0,14	0,05	0,00	0,00
Décane	14,52	0,42	0,68	0,02	0,01	0,00
Undécane	26,76	0,56	0,88	0,17	0,18	0,05
Dodécane	34,95	0,30	1,98	0,00	0,54	0,01
Tridécane	44,42	-	-	-	-	-
Tetradécane	54,16	0,33	2,84	1,08	1,37	0,01
Pentadécane	63,19	0,69	1,75	1,58	1,53	0,00
Hexadécane	77,97	0,09	0,00	4,17	1,48	0,00
Benzène	36,97	nm	nm	nm	nm	nm
Toluène	30,38	6,64	1,74	1,23	1,23	0,09
Ethylbenzène	26,37	0,90	0,76	0,19	0,25	0,01
m,p-xylènes	36,34	3,07	2,27	0,15	0,53	0,04
o-xylène	36,34	1,26	1,14	0,27	0,43	0,03
α -pinène	41,96	0,00	0,00	8,65	0,00	0,10
β -pinène	30,94	0,12	0,04	0,56	0,01	0,03
Camphène	13,68	-	-	-	-	-
Limonène	58,92	0,10	0,82	1,37	0,20	0,04
Isoprène	2,30	0,00	0,04	0,03	0,16	0,08
Formaldéhyde	nd	-	-	-	-	-
Acétaldéhyde	nd	-	-	-	-	-
Acétone	nd	-	-	-	-	-
Propanal	nd	-	-	-	-	-
Méthylvinylcétone (MVK)	nd	-	-	-	-	-
Buténal	nd	-	-	-	-	-
Butan-2-one (MEK)	nd	-	-	-	-	-
Méthacroléine	nd	-	-	-	-	-
i,n-butanal	nd	-	-	-	-	-
Benzaldéhyde	nd	-	-	-	-	-
Glyoxal	nd	-	-	-	-	-
i-pentanal	nd	-	-	-	-	-
Pentanal + o-tolualdéhyde	nd	-	-	-	-	-
m,p-tolualdéhydes	nd	-	-	-	-	-
Méthylglyoxal	nd	-	-	-	-	-
2,5-diméthylbenzaldéhyde	nd	-	-	-	-	-
Hexanal	nd	-	-	-	-	-
Heptanal	nd	-	-	-	-	-
Octanal	nd	-	-	-	-	-
Nonanal	nd	-	-	-	-	-
Décanal	nd	-	-	-	-	-
Y_k (%)		14,60	15,08	19,50	7,92	0,44

nd : Y non déterminé donc : - : $f_{jk} \times Y_j$ non calculé ; nm : non mesuré ; ni : non calculé car non inclus dans l'analyse PMF

Annexe 13 SOAP moyen de formation d'AOS

Composé	$f_{jk} \times \text{SOAP}_j$ (%)					
	SOAP (Derwent et al., 2010)	Auto F1-E	Épisodique F2-E	Terpènes F3-E	COVO+évap. F4-E	Fond F5-E
i-butane	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
n-butane	0,3	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
i-pentane	0,2	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00
n-pentane	0,3	0,02	0,00	0,01	0,00	0,01
Hexane	0,1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Nonane	1,9	0,03	0,03	0,01	0,00	0,00
Décane	7	0,20	0,33	0,01	0,00	0,00
Undécane	16,2	0,34	0,53	0,10	0,11	0,00
Dodécane	34,5	0,30	1,95	0,00	0,53	0,00
Tridécane	nd	-	-	-	-	-
Tetradécane	nd	-	-	-	-	-
Pentadécane	nd	-	-	-	-	-
Hexadécane	nd	-	-	-	-	-
Benzène	92,9	nm	nm	nm	nm	nm
Toluène	100	21,85	5,73	4,03	4,03	0,30
Ethylbenzène	116,6	3,98	3,36	0,84	1,12	0,03
m,p-xylènes	84,5	7,13	5,28	0,34	1,24	0,09
o-xylène	95,5	3,31	3,00	0,70	1,12	0,07
α -pinène	17,4	0,00	0,00	3,59	0,00	0,04
β -pinène	18,1	0,07	0,02	0,33	0,01	0,02
Camphène	nd	-	-	-	-	-
Limonène	nd	-	-	-	-	-
Isoprène	1,9	0,00	0,04	0,03	0,13	0,07
Formaldéhyde	0,7	0,00	0,00	0,12	0,08	0,08
Acétaldéhyde	0,6	0,05	0,01	0,03	0,04	0,04
Acétone	0,3	0,03	0,00	0,01	0,08	0,07
Propanal	0,5	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01
Méthylvinylcétone (MVK)	nd	-	-	-	-	-
Buténil	nd	-	-	-	-	-
Butan-2-one (MEK)	nd	-	-	-	-	-
Méthacroléine	nd	-	-	-	-	-
i,n-butanal	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzaldéhyde	216,1	1,81	0,00	0,75	0,79	1,22
Glyoxal	nd	-	-	-	-	-
i-pentanal	nd	-	-	-	-	-
Pentanal+o-tolualdéhyde	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
m,p-tolualdéhydes	nd	-	-	-	-	-
Méthylglyoxal	nd	-	-	-	-	-
2,5-diméthylbenzaldéhyde	nd	-	-	-	-	-
Hexanal	nd	-	-	-	-	-
Heptanal	nd	-	-	-	-	-
Octanal	nd	-	-	-	-	-
Nonanal	nd	-	-	-	-	-
Décanal	nd	-	-	-	-	-
SOAP_k (%)		39,18	20,28	10,92	9,31	2,06

nd : SOAP non déterminé donc : - : $f_{jk} \times \text{SOAP}_j$ non calculé ; nm : non mesuré

Annexe 14 Constantes de vitesse des COV(O) avec le radical OH

Composé	$10^{12} k_{OH} (298 K)$ ($cm^3 \cdot molecule^{-1} \cdot s^{-1}$)
Éthane	0,248
Propane	1,09
i-butane	2,21
n-butane	2,36
i-pentane	3,6
n-pentane	3,8
Hexane	5,2
Nonane	9,7
Décane	11
Undécane	12,3
Éthène	8,52
Propène	26,3
Acétylène	0,9
2-méthylpropène	51,4
1-butène	31,4
cis-2-butène	56,4
trans-2-butène	64
1,3-butadiène	66,6
Benzène	1,22
Toluène	5,63
o-xylène	13,6
m,p-xylènes	18,35
Ethylbenzène	7
Styrène	58
iso-propylbenzène	6,3
n-propylbenzène	5,8
1-éthyl-(3+4)-méthylbenzène	11,18
1-éthyl-2-méthylbenzène	11,9
1,3,5-triméthylbenzène	56,7
1,2,4-triméthylbenzène	32,5
1,2,3-triméthylbenzène	32,7
1,3-dichlorobenzène	0,721
Isoprène	100
Méthacroléine	29
Méthylvinylcétone	20
2,3-butadione	0,248
a-pinène	52,3
b-pinène	74,3
Limonène	164
Acétaldéhyde	15
Propanal	20
Butanal	24
Benzaldéhyde	12
Acétone	0,17
2-butanone(MEK)	1,22
Méthanol	0,94
Éthanol	3,2
i-propanol	5,4
Bromoforme ^a	0,148
DMS ^b	1,7 ; 4,8
Acétonitrile ^c	0,022

Atkinson and Arey (2003) sinon : a : DeMore et al. (1997) ; b : Atkinson et al. (2004) ; c : Atkinson et al. (2001)

Annexe 15 Nombre de données manquantes et inférieures à la limite de détection (<LD), et pourcentage de données remplacées sur les 1536 échantillons.

La matrice d'observations x_{ij} des i observations des j composés est construite à partir des espèces présentant moins de 75% de données à remplacer, i.e. à la limite de détection ou manquantes. Le nombre de données remplacées représente en moyenne 11% des observations, avec un maximum de 31% et 32%, respectivement pour le cis-2-butène et le trans-2-butène. Tous les COG ont alors été intégrés à la matrice d'observations.

Composé	Données		
	Manquantes	< LD	Remplacées (%)
Éthane	139	0	9
Propane	139	0	9
i-butane	139	0	9
n-butane	139	0	9
i-pentane	141	0	9
n-pentane	139	0	9
Hexane	148	0	10
Nonane	148	0	10
Décane	148	0	10
Undécane	148	0	10
Éthène	139	0	9
Propène	139	0	9
Acétylène	139	0	9
2-méthylpropène	139	0	9
1-butène	139	0	9
cis-2-butène	139	336	31
trans-2-butène	139	357	32
1,3-butadiène	139	0	9
Benzène	154	0	10
Toluène	153	0	10
o-xylène	148	0	10
m,p-xylènes	148	0	10
Ethylbenzène	148	0	10
Styrène	148	0	10
iso-propylbenzène	148	0	10
n-propylbenzène	148	0	10
1-éthyl-(3+4)-méthylbenzène	148	0	10
1-éthyl-2-méthylbenzène	148	0	10
1,3,5-triméthylbenzène	148	0	10
1,2,4-triméthylbenzène	148	0	10
1,2,3-triméthylbenzène	148	0	10
1,3-dichlorobenzène	148	0	10
Isoprène	148	0	10
Méthacroléine	148	0	10
Méthylvinylcétone	158	0	10
2,3-butadione	148	0	10
a-pinène	148	0	10
b-pinène	148	0	10
Limonène	179	0	12
Acétaldéhyde	148	0	10
Propanal	148	0	10
Butanal	164	0	11
Benzaldéhyde	148	0	10

Annexe 15 (suite et fin) : Nombre de données manquantes et inférieures à la limite de détection (<LD), et pourcentage de données remplacées sur les 1536 échantillons.

Composé	Données		
	Manquantes	< LD	Remplacées (%)
Acétone	148	0	10
2-butanone (MEK)	148	0	10
Méthanol	149	0	10
Éthanol	148	0	10
i-propanol	153	0	10
DMS	148	0	10
Acétonitrile	153	0	10

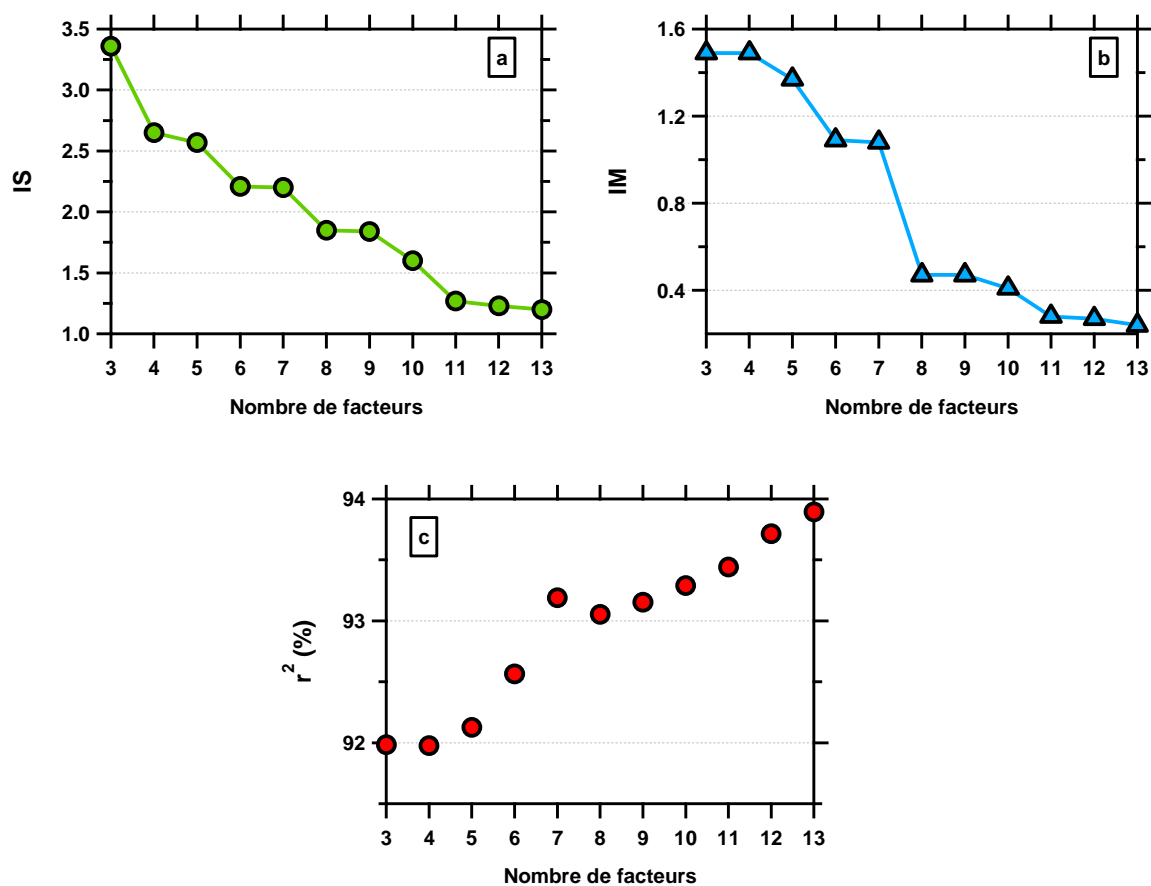
Annexe 16 Rapport signal-sur-bruit des différentes espèces mesurées lors de la campagne CalNex

Les valeurs des rapports signal-sur-bruit sont comprises entre 0,88 et 1,91. L'ensemble des espèces ayant moins de 50% de données remplacées (annexe 15), aucune d'elles n'a été pondérée par augmentation de son incertitude.

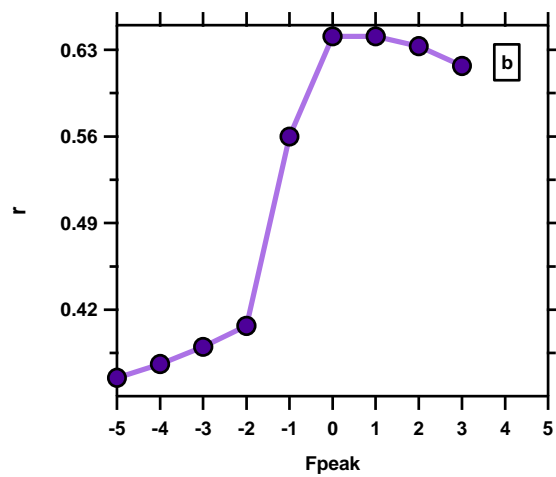
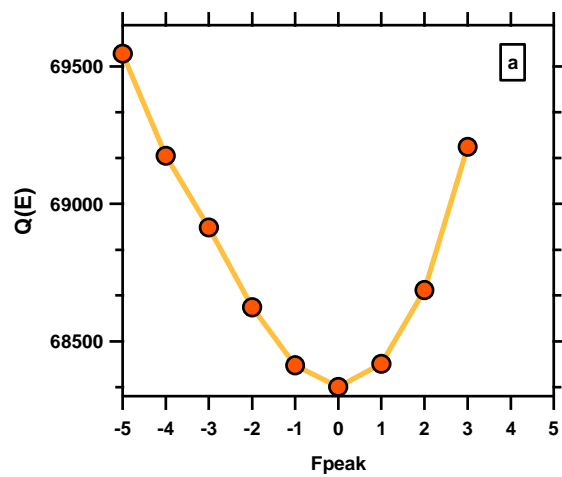
Composé	Rapport signal/bruit
Éthane	1.12
Propane	1.10
i-butane	1.13
n-butane	1.13
i-pentane	1.12
n-pentane	1.13
Hexane	1.16
Nonane	1.06
Décane	1.06
Undécane	1.13
Éthène	1.12
Propène	1.18
Acétylène	1.08
2-méthylpropène	1.19
1-butène	1.12
cis-2-butène	1.21
trans-2-butène	1.29
1,3-butadiène	1.24
Benzène	1.05
Toluène	1.08
o-xylène	1.09
m,p-xylènes	1.12
Ethylbenzène	1.09
Styrène	1.07
iso-propylbenzène	1.14
n-propylbenzène	1.14
1-éthyl-(3+4)-méthylbenzène	1.09
1-éthyl-2-méthylbenzène	1.18
1,3,5-triméthylbenzène	1.22
1,2,4-triméthylbenzène	1.14
1,2,3-triméthylbenzène	1.24
1,3-dichlorobenzène	1.25
Isoprène	1.09
Méthacroléine	0.98
Méthylvinylcétone	0.98
2,3-butadione	0.92
a-pinène	1.34
b-pinène	1.31
Limonène	1.54
Acétaldéhyde	0.89
Propanal	0.90
Butanal	0.88
Benzaldéhyde	0.96
Acétone	0.91
2-butanone(MEK)	0.90
Méthanol	0.98
Éthanol	0.96
i-propanol	0.95
DMS	1.75
Acétonitrile	1.91

Annexe 17 Identification des solutions optimales des analyses PMF été à partir des paramètres statistiques

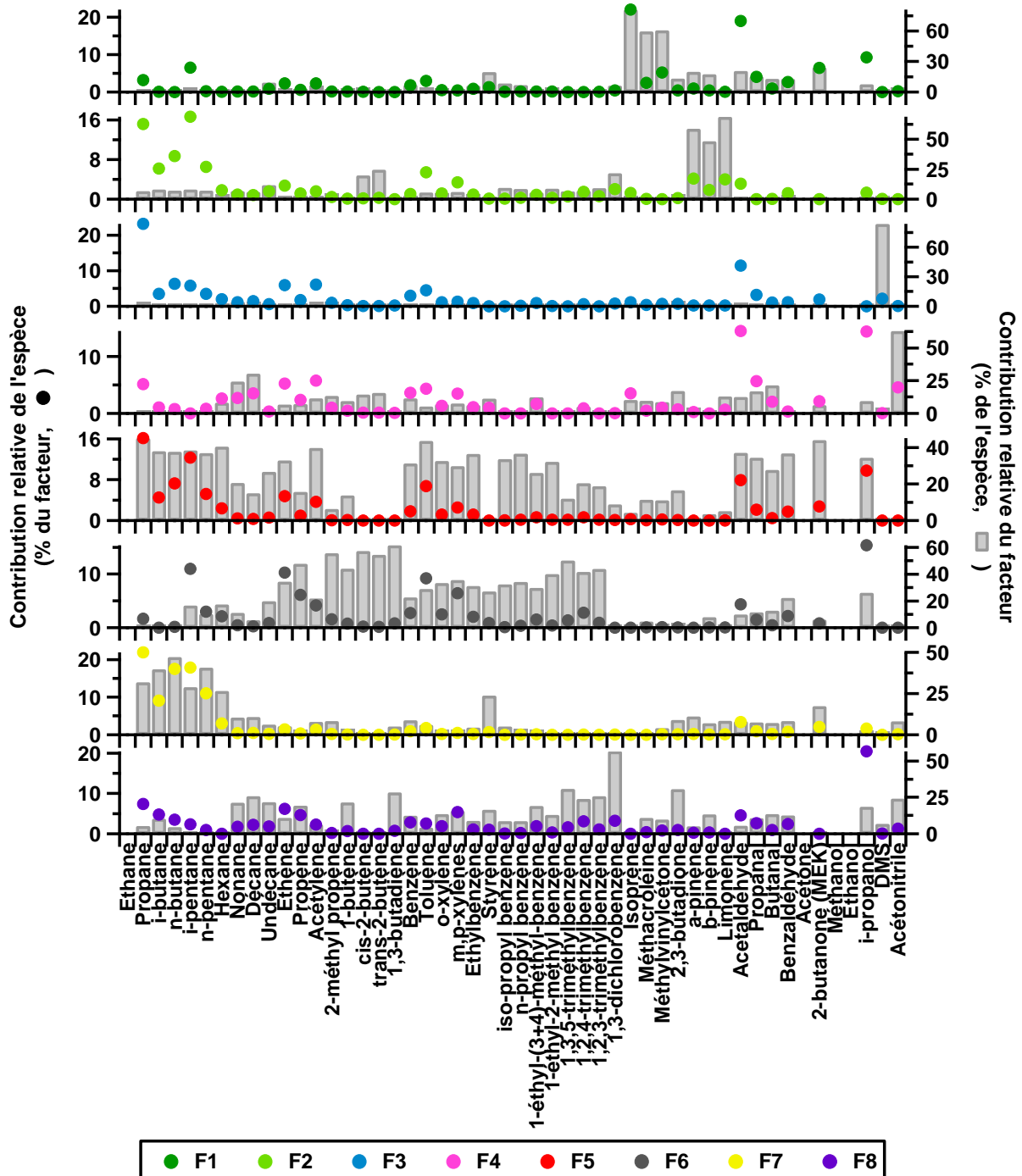
- C'est sur la base des variations des paramètres statistiques IM et IS mais aussi de r^2 , le coefficient de détermination de la corrélation entre le modèle et les observations, que la solution optimale est déterminée. Il peut tout d'abord être remarqué les valeurs importantes du coefficient de corrélation r^2 obtenues par le modèle PMF : dès la solution à 3 facteurs celui-ci est égal 0,92 pour atteindre près de 0,94 lorsque 13 facteurs sont modélisés, soit une différence de seulement 2%. Il faut noter une légère rupture de pente de r^2 pour 7 et 8 facteurs. Les variations d'IM et d'IS indiquent également une rupture pour 8 facteurs. C'est pour cette raison que la solution à 8 facteurs est retenue comme solution des analyses PMF des COG mesurés à Pasadena.



- La valeur optimale de F_{peak} est déterminée à partir des variations de $Q(E)$ et de r , coefficient de corrélation des facteurs. Alors que $Q(E)$ est minimal pour $F_{peak} = 0$, r est minimal pour $F_{peak} = -2$. Comme compromis pour des valeurs de $Q(E)$ et de r minimales c'est $F_{peak} = -1$ qui est choisi.



Annexe 18 Profil de source des 8 facteurs de la solution PMF du jeu de données CalNex qui n'inclut pas l'éthane, l'acétone, le méthanol et l'éthanol



Annexe 19 Détermination des rendements de formation d'AOS Y des k facteurs PMF

Composés	$f_{jk} \times Y_j$ (%)								
	Y (%)	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Éthane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Propane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
i-butane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-butane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
i-pentane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-pentane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hexane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nonane	8,1	0,025	0,039	0,017	0,003	0,046	0,056	0,027	0,042
Décane	14,5	0,040	0,064	0,036	0,008	0,073	0,134	0,047	0,090
Undécane	26,8	0,072	0,131	0,061	0,107	0,258	0,047	0,153	0,054
Éthène	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Propène	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Acétylène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
2-méthylpropène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
1-butène	nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
cis-2-butène	nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
trans-2-butène	nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,3-butadiène	nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzène	37,0	0,395	0,618	0,152	0,303	0,253	0,344	0,414	0,543
Toluène	30,4	1,083	1,384	0,000	0,459	1,062	0,246	1,061	0,727
o-xylène	36,3	0,221	0,515	0,003	0,086	0,257	0,116	0,320	0,222
m,p-xylènes	36,3	0,487	1,373	0,037	0,073	0,776	0,301	0,793	0,248
Ethylbenzène	26,4	0,160	0,293	0,001	0,108	0,157	0,061	0,187	0,131
Styrène	nd	0	0	0	0	0	0	0	0
iso-propylbenzène	nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-propylbenzène	23,3	0,022	0,044	0,001	0,017	0,042	0,000	0,030	0,012
1-éthyl-(3+4)-méthylbenzène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
1-éthyl-2-méthylbenzène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-triméthylbenzène	32,1	0,015	0,266	0,039	0,000	0,101	0,010	0,131	0,008
1,2,4-triméthylbenzène	32,1	0,096	0,545	0,034	0,000	0,282	0,080	0,298	0,108
1,2,3-triméthylbenzène	10,1	0,007	0,056	0,005	0,004	0,037	0,003	0,033	0,000
1,3-dichlorobenzène	nd	0	0	0	0	0	0	0	0
Isoprène	2,3	0,005	0,000	0,000	0,239	0,020	0,018	0,000	0,027
Méthacroléine	nd	0	0	0	0	0	0	0	0
Méthylvinylcétone	nd	0	0	0	0	0	0	0	0
2,3-butadione	nd	0	0	0	0	0	0	0	0
a-pinène	42,0	0,000	0,018	0,108	0,207	1,137	0,016	0,007	0,028
b-pinène	30,9	0,000	0,020	0,034	0,072	0,367	0,002	0,022	0,026
Limonène	58,9	0,022	0,041	0,067	0,046	1,544	0,056	0,000	0,047
Acétaldéhyde	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Propanal	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Butanal	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzaldéhyde	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Acétone	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
2-butanone(MEK)	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Méthanol	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Éthanol	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
i-propanol	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
DMS	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Acétonitrile	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Y_k(%)		2,650	5,405	0,596	1,732	6,411	1,490	3,522	2,314

nd : Y non déterminé donc "-" pour $f_{jk} \times Y_j$ non calculé

Annexe 20 Détermination du SOAP de formation d'AOS des k facteurs PMF

Composés	$f_{jk} \times \text{SOAP}_j$ (%)								
	SOAP _j *	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Éthane	0,1	0,005	0,000	0,008	0,000	0,014	0,015	0,010	0,010
Propane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
i-butane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
n-butane	0,3	0,016	0,001	0,040	0,000	0,022	0,003	0,001	0,001
i-pentane	0,3	0,023	0,018	0,038	0,010	0,038	0,000	0,008	0,002
n-pentane	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Hexane	0,1	0,002	0,001	0,002	0,000	0,002	0,000	0,000	0,001
Nonane	1,9	0,006	0,009	0,004	0,001	0,011	0,013	0,006	0,010
Décane	7	0,019	0,031	0,017	0,004	0,035	0,065	0,022	0,043
Undécane	16,2	0,044	0,079	0,037	0,065	0,156	0,028	0,093	0,032
Éthène	1,3	0,033	0,076	0,005	0,014	0,024	0,015	0,041	0,043
Propène	1,6	0,008	0,062	0,007	0,005	0,013	0,007	0,021	0,020
Acétylène	0,1	0,002	0,002	0,000	0,001	0,001	0,001	0,002	0,003
2-méthylpropène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
1-butène	1,2	0,001	0,006	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,002
cis-2-butène	3,6	0,000	0,005	0,000	0,001	0,005	0,000	0,000	0,002
trans-2-butène	4	0,000	0,005	0,000	0,001	0,007	0,000	0,000	0,003
1,3-butadiène	1,8	0,000	0,010	0,002	0,000	0,000	0,000	0,002	0,003
Benzène	92,9	0,992	1,552	0,383	0,761	0,636	0,864	1,040	1,364
Toluène	100	3,564	4,556	0,000	1,509	3,497	0,810	3,492	2,394
o-xylène	95,5	0,580	1,352	0,007	0,225	0,675	0,305	0,841	0,584
m,p-xylènes	nd	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ethylbenzène	111,6	0,679	1,239	0,004	0,456	0,666	0,260	0,791	0,556
Styrène	212,3	0,183	1,548	1,461	1,340	0,411	0,384	0,000	0,000
iso-propylbenzène	95,5	0,026	0,054	0,007	0,028	0,061	0,001	0,034	0,012
n-propylbenzène	109,7	0,103	0,207	0,007	0,082	0,199	0,002	0,139	0,059
1-éthyl-(3+4)-méthylbenzène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
1-éthyl-2-méthylbenzène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
1,3,5-triméthylbenzène	13,5	0,006	0,112	0,017	0,000	0,042	0,004	0,055	0,003
1,2,4-triméthylbenzène	20,6	0,062	0,350	0,022	0,000	0,181	0,051	0,191	0,069
1,2,3-triméthylbenzène	43,9	0,032	0,244	0,021	0,018	0,160	0,013	0,143	0,002
1,3-dichlorobenzène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Isoprène	1,9	0,004	0,000	0,000	0,198	0,016	0,015	0,000	0,022
Méthacroléine	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Méthylvinylcétone	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-butadione	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
a-pinène	17,4	0,000	0,007	0,045	0,086	0,472	0,007	0,003	0,012
b-pinène	18,1	0,000	0,012	0,020	0,042	0,215	0,001	0,013	0,015
Limonène	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Acétaldéhyde	0,6	0,027	0,013	0,003	0,053	0,012	0,022	0,021	0,034
Propanal	0,5	0,006	0,005	0,001	0,009	0,000	0,007	0,005	0,008
Butanal	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Benzaldéhyde	216,1	1,955	2,346	0,990	2,688	1,551	0,457	2,487	0,997
Acétone	0,3	0,046	0,031	0,012	0,063	0,017	0,049	0,018	0,029
2-butanone(MEK)	0,6	0,010	0,001	0,006	0,018	0,000	0,004	0,005	0,004
Méthanol	0,3	0,020	0,013	0,013	0,034	0,030	0,067	0,041	0,050
Éthanol	0,6	0,076	0,168	0,121	0,125	0,000	0,110	0,161	0,149
i-propanol	0,4	0,020	0,034	0,000	0,017	0,000	0,017	0,032	0,000
DMS	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
Acétonitrile	nd	-	-	-	-	-	-	-	-
SOAP_k (%)		8,550	14,148	3,300	7,853	9,169	3,600	9,720	6,537

* : Derwent et al. (2010) ; nd : SOAP non déterminé donc "-" pour $f_{jk} \times \text{SOAP}_j$ non calculé

RÉSUMÉ

L'aérosol organique secondaire (AOS) est reconnu pour avoir un impact sur la qualité de l'air et le changement climatique mais ses quantités atmosphériques restent encore aujourd'hui mal représentées, aussi bien en région source qu'en région de transport. Les principales causes sont la méconnaissance des sources et de la nature des composés organiques gazeux (COG) précurseurs de l'AOS, d'une part, et des mécanismes de formation de l'AOS, d'autre part.

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont ainsi pour objectif (i) de caractériser les sources des COG, parmi lesquels d'importants précurseurs d'AOS, en zone urbaine, et (ii) d'estimer l'impact des COG sur la formation d'AOS en zone urbaine.

Pour répondre à ces objectifs, ce travail s'appuie sur les mesures des COG en deux sites périurbains de deux mégapoles, Paris et Los Angeles, dans le cadre des programmes MEGAPOLI (été 2009 et hiver 2010) et CALNEX (printemps 2010).

En combinant l'analyse de la composition de la fraction organique des phases gazeuse et particulaire à celle d'indicateurs de la qualité de l'air et aux données météorologiques, nous avons (i) identifié les déterminants des COG, (ii) identifié et estimé l'importance relative des sources d'émissions des COG, en fonction de la saison, par application du modèle sources-récepteur PMF, (iii) estimé l'impact des COG sur la formation d'AOS, avec un intérêt particulier porté aux Composés Organiques à la Volatilité Intermédiaire (COV-I) qui ont été mesurés dans le cadre du projet MEGAPOLI. En été comme en hiver, les COG mesurés au site périurbain de l'agglomération parisienne sont fortement associés au profil de source des émissions lointaines ainsi qu'à celui des COVO. Les COG mesurés dans l'agglomération de Los Angeles sont majoritairement associés aux profils de sources anthropiques primaires. Pour ce qui est de la formation d'AOS, ces travaux ont pour la première fois permis de mettre en évidence l'importance des COV-I dans la formation d'AOS à partir de leur mesure in-situ.

Mots-clés : composé organique gazeux ; sources ; aérosol organique secondaire ; composé organique volatil ; composé organique à la volatilité intermédiaire ; Positive Matrix factorization (PMF).

ABSTRACT

Secondary Organic Aerosol (SOA) impacts air quality and climate change. However, its ambient concentrations are still underestimated. A large discrepancy has been observed between estimations and observations of SOA in urban areas as well as in remote areas. Gaps in the knowledge of the sources and the nature of the SOA precursors, the Gaseous Organic Compounds (GOCs), and of the SOA formation mechanisms are the main reasons of the underestimations.

The studies presented here aim (i) to characterize the GOCs, including important SOA precursors, in urban area by studying their determinants and their sources, and (ii) to study the GOCs impact on the SOA formation in urban area.

To answer these objectives, we studied GOCs measured at suburban sites of Paris and Los Angeles megacities, as part of the MEGAPOLI (summer 2009 and winter 2010) and CalNex (spring 2010) programs, respectively.

From the study of the organic fractions of the particulate- and the gas-phases with air quality indicators and meteorological data, (i) we identified the GOCs determinants, (ii) we identified their sources and quantified their relative contribution to the GOCs emissions according to the season, by implementing the source receptor model PMF, and (iii) we estimated the impact of the GOCs on the SOA formation, with a particular insight into Intermediate Volatility Organic Compounds (I-VOCs) which have been measured in Paris during the MEGAPOLI field campaigns. In summer and in winter, the GOCs measured in Paris are strongly associated with the "remote" and "OVOCs" source profiles. The highest contributions to the emissions of GOCs measured in Los Angeles are associated to the anthropogenic source profiles. As for the SOA formation, these studies highlighted for the first time the importance of the I-VOCs in the SOA formation from measurements.

Keywords : gaseous organic compounds ; sources ; secondary organic aerosol ; volatile organic compound ; intermediate volatility organic compounds ; Positive Matrix factorization (PMF).