

Sources et déterminants des composés organiques volatils à Marseille

Marvin Dufresne

▶ **To cite this version:**

Marvin Dufresne. Sources et déterminants des composés organiques volatils à Marseille. Océan, Atmosphère. Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Lille Douai, 2022. Français. NNT : 2022MTLD0007 . tel-04018229

HAL Id: tel-04018229

https://theses.hal.science/tel-04018229v1

Submitted on 7 Mar 2023

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

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



HAL Authorization

N° d'ordre : 2022MTLD0007

IMT NORD EUROPE

IMT Nord Europe
École Mines-Télécom
IMT-Université de Lille

ADEME

UNIVERSITE DE LILLE

Université de Lille

THESE

Présentée en vue
d'obtenir le grade de

DOCTEUR

en

Discipline : Sciences de la Terre et de l'univers

Spécialité : Optique et Lasers, Physique-chimie, Atmosphère

par

Marvin DUFRESNE

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE
DELIVRE PAR L'IMT NORD EUROPE

Titre de la thèse :

Sources et déterminants des composés organiques volatils à Marseille

Soutenance prévue le 05 décembre 2022 devant le jury d'examen :

Rapportrice	Mme Valérie GROS, Directrice de recherche CNRS, LSCE
Rapporteur	M. Charbel AFIF, Professeur, Faculté de Sciences, Université Saint-Joseph de Beyrouth
Membre	Mme Irène XUEREF-REMY, Physicienne, IMBE, Université Aix-Marseille Provence
Membre	M. Alexandre ARMENGAUD, Responsable coopération scientifique et internationale, AtmoSud
Membre	Mme Laurence GALSOMIÈS, Ingénieur d'étude, ADEME
Directeur de thèse	M. Stéphane SAUVAGE, Professeur, IMT Nord-Europe
Encadrante	Mme Thérèse SALAMEH, Ingénieur de recherche, IMT Nord-Europe

Laboratoire d'accueil : CERI-EE, unité de recherche SAGE, IMT Nord Europe

Ecole doctorale SMRE 104 (Univ. Lille, UPHF, Centrale Lille, IMT Nord Europe)

Remerciements

C'est durant l'écriture de ces lignes que j'ai fait la rétrospective de ma thèse car la volonté de n'oublier personne dans les remerciements me pousse à me remémorer tous les moments vécus au cours de cette formidable expérience.

Ceux qui me connaissent savent que je parle peu et encore moins de moi. Je suis certain que, malgré tout, les personnes autour de moi sont conscientes de toute la reconnaissance que j'éprouve à leur encontre. Ces lignes qui en attestent sont donc dédiées à toutes ces personnes sans qui cette expérience aurait été différente.

Pour commencer, je tiens à remercier Patrice de m'avoir accepté au sein du laboratoire en qualité de directeur.

Je tiens à remercier l'ADEME ainsi que l'IMT Nord-Europe en qualité de financeurs de mes 42 mois de thèse.

Je remercie chaleureusement Thérèse et Stéphane pour l'encadrement qu'ils m'ont apporté tout au long de la thèse, leur disponibilité lorsque j'avais des questions, leur assurance lorsque j'avais des doutes, leurs remarques et conseils lorsque j'en avais besoin et surtout leur gentillesse infinie (peut-être trop !). Je me souviens encore de notre première réunion le mardi 02 octobre 2018 vers 11h00, tu m'as dit Stéphane « si on t'a choisi c'est qu'on estime que tu en es capable » en parlant de la thèse. Cette phrase est d'une logique redoutable mais l'entendre en tant que tout nouveau doctorant offre un gain de confiance incroyable. Quant à toi Thérèse, n'oublie pas, « ça va bien se passer » 😉.

Je tiens ensuite à remercier tout aussi chaleureusement Thierry qui est très certainement la personne avec qui j'ai passé le plus de temps au cours de cette thèse pour ses nombreux conseils et connaissances techniques ainsi que pour toute l'aide apportée dans la mise au point et l'installation des appareils de mesure ou lors de leurs pannes aux raisons parfois bien obscures. Je garderai tant de souvenirs, entre ces nombreux kilomètres parcourus à pied tous les deux perdus dans Marseille ou cette fameuse pizza Figatelli qui était devenue notre petit rituel à chaque arrivée et départ de la ville.

Je tiens ensuite à remercier l'équipe d'AtmoSud pour nous avoir accueillis au sein de leur station de mesure pendant ces 18 mois de mesure. Je remercie tout particulièrement Greg dont j'écoutais avec plaisir les histoires sur le surnom de Marseille ou sur la fontaine du parc

Longchamp. Je remercie aussi l'équipe qui s'occupait de la station de mesure, Ludo, Karim, Flavy pour leur disponibilité, leur amicalité et qui auront permis de maintenir les appareils en fonctionnement en nous évitant de nombreux aller-retours Douai-Marseille. Sans eux la campagne de mesure n'aurait pas été la même.

Je remercie ensuite ceux qui auront suivi ma thèse en commençant par Laurence de l'ADEME qui a supervisé ma thèse en cours de route et a été accueillie avec un manuscrit d'une centaine de pages après un an de thèse. Je remercie également Henry du LCE, Irène de l'IMBE et Alexandre et Damien d'AtmoSud. L'ensemble du comité de suivi aura permis de poser des questions et des remarques m'ayant aidé dans l'accomplissement de cette thèse.

Je remercie également Valérie et Charbel qui ont accepté le rôle de rapporteur pour mon manuscrit de thèse. Tout comme je remercie Irène, Laurence et Alexandre d'avoir accepté de participer en qualité de membres du jury à la présentation de ces travaux. Tous les cinq vous avez apporté de nombreux questionnements très intéressants et précieux pour valoriser au mieux ces travaux de thèse.

Je remercie ensuite tous les doctorants et post-doctorants actuels et passés avec qui de très bons moments furent partagés. Je remercie particulièrement Maria avec qui j'aurai partagé le bureau pendant toute ma thèse, on a commencé quasiment en même temps avec notre bureau dans la salle Payen. Depuis nous avons déménagé tous les deux dans un même bureau qui est devenu notre territoire.

Je remercie ensuite l'ensemble du personnel permanent et non permanent du laboratoire pour leur accueil, leur disponibilité lorsque ce fut nécessaire ainsi que l'ambiance bon enfant qui m'a permis de me sentir intégré avec une pensée toute particulière pour ces repas de Noël tous ensemble lorsque les conditions le permettaient.

Enfin, je remercie mes amis et ma famille qui m'auront offert des moments précieux de décompression. Une pensée particulière pour mes parents qui, au début, ne comprenaient pas toujours lorsqu'en me demandant « tu finis à quelle heure demain ?» je leur répondais « je ne sais pas ».

Je vais finir ces remerciements en les résumant en quatre mots, merci à vous tous !

Table des matières

Table des matières **9**

Nomenclature **11**

Chapitre 1 : Etat de l'art **23**

1. Les COV dans l'atmosphère : définition 25

1.1. Définition générale 25

1.2. Distinction selon la volatilité 27

2. Les facteurs contrôlant les COV dans l'atmosphère 28

2.1. Les sources de COV 29

2.2. Transport des COV 41

2.3. Les réactions photochimiques 44

2.4. Le dépôt 53

2.5. Impact des COV 53

3. Le bassin méditerranéen 59

3.1. Présentation du bassin méditerranéen 59

3.2. Etude en région méditerranéenne : projet ChArMEx 63

3.3. Présentation de Marseille 64

4. Conclusion 73

Chapitre 2 : Matériels et méthodes **77**

1. Site de mesure et instruments 79

1.1. Description du site de mesure 79

1.2. Conditions météorologiques 81

1.3. Instruments utilisés pour la mesure de HCNM 83

1.4. Analyse des HCNM de C6 à C16 90

2. Performances des appareils 98

2.1. Méthode d'étalonnage des instruments 99

2.2. Répétabilité des instruments 99

2.3. Limite de détection des appareils 101

3. Assurance qualité des mesures 102

3.1. Application de la loi log-normale 103

3.2. Comparaison de l'évolution temporelle des TD-GC-FID on-line 103

3.3. Inter-comparaison d'isomères sur un même appareil 105

3.4. Les incertitudes sur la mesure 106

4. Taux de fonctionnement des appareils au cours de la campagne de mesure 112
5. Le positive Matrix Factorization 112
5.1. Préparation de la solution PMF 113
5.2. Détermination de la solution optimale 115
6. Conclusion et perspectives 117
Chapitre 3 : Les déterminants des HCNM dans l'atmosphère de Marseille 120
1. Variabilité des concentrations en polluants mesurées au cours de la campagne de mesure 122
1.1. Indicateurs de la qualité de l'air 122
1.2. Concentrations des HCNM 127
2. Variations journalières et saisonnières des HCNM, une première étape à l'identification des sources 132
3. La corrélation inter-espèces, une seconde étape à l'identification des sources 146
3.1. Les sources de combustion 146
3.2. Les sources liées à la température 149
4. L'impact de la photochimie 151
5. L'impact du confinement sur les concentrations en HCNM 154
6. Conclusion 156
Chapitre 4 : Sources de HCNM à Marseille 160
1. Utilisation du PMF 162
2. Source apportionment of a wide volatility range of NMHC at Marseille – France 164
3. Conclusion 206
Chapitre 5 : Evaluation des inventaires d'émission 210
1. Evaluation of emission inventories using enhanced NMVOC observation dataset in Marseille - France 213
2. Conclusion 246
Conclusion générale 250
Références bibliographiques 260
Liste des illustrations 288
Suppléments 300

Nomenclature

Chimie atmosphérique

AOS	Aérosols Organiques Secondaires
BC	Carbone Suie / Black Carbon
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes
CH_4	Méthane
CO	Monoxyde de carbone
CO_2	Dioxyde de carbone
COV	Composés Organiques Volatils
COVB	Composés Organiques Volatils Biogéniques
COV-I	Composés Organiques à Volatilité Intermédiaire
CONV	Composés Organiques Non Volatils
COVO	Composés Organiques Volatils Oxygénés
COSV	Composés Organiques Semi Volatils
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HCNM	HydroCarbures Non Méthaniques
HONO	Acide nitreux
LNG	Gaz Liquéfié Naturel
NO	Monoxyde d'azote
NO_2	Dioxyde d'azote
NO_x	Oxyde d'azote
O_3	Ozone
PM	*Particulate Matter*
ROG	Gaz Organique Réactif
SO_2	Dioxyde de soufre
TMB	Trimethylbenzènes

Techniques analytiques et métrologie

ACSM	*Aerosol Chemical Speciation Monitor*
FID	Détecteur à Ionisation de Flamme
GC	Chromatographie Gazeuse
LCU	Unité de Calibration Liquide
PEEK	Polyétheréthercétone
PP	PolyPropylène
PPSU	PolyPhénylSUlfone
SMPS	*Scanning Mobility Particle Sizer*
TD	Thermo Desorbeur

Méthodes, paramètres et unités, autre

ACP	Analyse en Composante Principale
CAMS	*Copernicus Atmosphere Monitoring Service*
CEDS	*Community Emissions Data System*
CMB	*Chemical Mass Balance*
CTM	Modèles de Chimie-Transport
CV	Coefficient de variation
ECN	Nombre de Carbone Elémentaire
EMEP	*European Monitoring and Evaluation Program*
ER	Ratio d'Emission
ET/SD	Ecart-Type
GUM	Guide d'expression des incertitudes
HYSPLIT	*Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model*
IM	Moyenne du résidu maximum
IS	Ecart-type du résidu maximum
LD/LoD	Limite de Détection
LEI	Inventaire d'Emissions Locales
LRF	*Linear Regression Fit*

MACCity	*Monitoring Atmospheric Composition and Climate and megacity Zoom for the Environment*
ME	*Multilinear Engine*
MIR	*Maximum Incremential Reactivity*
OFP	Potentiel de Formation d'Ozone
PBL	Couche de Mélange
PCOP	Potentiel de Création d'Ozone Photochimique
PMF	*Positive Matrix Factorization*
PSCF	*Potential Source Contribution Fuction*
QA	Assurance Qualité
QC	Contrôle Qualité
SECTEN	SECTeurs Economiques et éNergie
S/N	Ratio signal sur bruit
SNAP	*Selected Nomenclature for reporting of Air Pollutants*
SOAFP	Potentiel de Formation en Aérosols Organiques Secondaires
SOAP	Potentiel en Aérosols Organiques Secondaires
UTC	Temps Universel Coordonnées

Nom des instituts, d'organismes de recherche, de projets scientifiques

AAPA	Association Américaine des Autorités Portuaires
AASQA	Agence Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air
ACTRIS	*Aerosol, Clouds and Trace Gases Reasearch InfraStructure*
ADEME	Agence de Développement de l'Energie et de Maitrise de l'Environnement
APHEIS	*Air Pollution and Health: a European Information System*
Aphekom	*Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe*
APICE	*Common mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions*
ASPB	*Agencia de Salut Pùblica de Barcelona*
CAIMAN	*Cruise and passanger ship Air quality Impact Mitigation ActioNs*
CEIP	*Center for Emission Inventories and Projection*
ChArMEx	*Chemistry Aerosol Mediterranean Experiment*
CIGALE	Consultation d'Inventaires Géolocalisés Air cLimat Energie

CIRC/IARC	Centre International de Recherche contre le Cancer
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etude des Polluants Atmosphériques
DREAL	Direction Régionale de l'Environnement, de l'Aménagement et du Logement
EPA	*Environmental Protection Agency*
ESCOMPTE	Expérience sur Site pour Contraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions
GAW	*Global Atmospheric Watch*
GIEC/IPCC	Groupe d'experts Intergouvernementale sur l'Evolution du Climat
IMT Nord-Europe	Institut Mine Télécoms Nord-Europe
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des RISques
InVS	Institut de Veille Sanitaire
MED	Programme Européen de Coopération Territoriale
NOAA	*National Oceanic and Atmospheric Administration*
NPL	*National Physic Laboratory*
OHI	Organisation Hydrographique Internationale
OMS/WHO	Organisation Mondiale de la Santé
PACA	Provence-Alpes Côtes d'Azur
PRECIS	*Providing REgional Climate for Impact Studies*
TRANSEMED	*TRANSport, Emissions and Mitigation in the East MEDiterranean*
UNCTAD	Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement

Introduction générale

L'atmosphère est un système complexe subissant, à chaque instant, une multitude de phénomènes physico-chimiques. L'évolution de la composition de l'atmosphère a été accélérée depuis le début de l'ère industrielle. Les activités humaines ont conduit à une augmentation significative des émissions anthropiques de polluants atmosphériques avec des impacts sur le climat, l'environnement et la santé. Selon l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) 9 personnes sur 10 dans le monde respirent un air pollué et chaque année 7 millions de décès sont attribués à cette pollution dont 4,2 millions pour l'air ambiant extérieur (OMS).

Face à ce constat, plusieurs mesures ont été mises en place permettant une réduction des émissions d'une majorité de polluants dont les Composés Organiques Volatils (COV) notamment en Europe (EMEP). Cependant, les informations quant aux émissions de COV restent encore parcellaires s'agissant des types de sources, de leurs variabilités spatiales et temporelles. Pourtant, ces composés ont non seulement un impact indirect sur le climat en tant que précursseurs de polluants secondaires tels que l'ozone (O_3) avec près de 90 % de l'O_3 troposphérique issu de la photochimie (Monks et al., 2015) et les Aérosols Organiques Secondaires (AOS) (Camredon and Aumont, 2007) mais ont également, pour certains d'entre eux, un impact direct sur la santé comme le benzène ou le 1,3-butadiène qui sont classés comme cancérigènes avérés par le Centre International de Recherche contre le Cancer (CIRC).

Les COV sont distingués par différentes familles selon les atomes qui les composent ainsi que leurs volatilités. Il existe donc une grande variété de COV complexifiant leurs mesures et expliquant le manque de connaissance sur leurs émissions.

Ce manque de connaissance entraine d'importantes incertitudes sur les inventaires d'émission pour cette classe de polluants qui contribuent de facto à d'importantes incertitudes sur les modèles de chimie-transport (CTM) (Thunis et al., 2016; Trombetti et al., 2018) qui servent à la prédiction des épisodes de pollution et l'étude des scénarios pour la mise en place de mesures afin d'améliorer la qualité de l'air. La conséquence est une faible qualité des modélisations des concentrations de ces polluants secondaires durant les évènements de pollution comme l'O_3 par exemple (EMEP, 2020).

Ainsi, améliorer nos connaissances concernant les émissions en COV est primordial. Cette nécessité est d'autant plus accrue lorsque ces émissions se font dans des régions tel que le bassin Méditerranéen où les conditions favorisant les processus photochimiques sont plus importantes que dans d'autres régions du globe et où les épisodes de pollution sont fréquents (Kalabokas et al., 2017). Le bassin méditerranéen est, en plus des masses d'air provenant d'Europe, Asie et

Afrique auxquelles il est soumis, enclin à subir de fortes émissions du fait de la pression anthropique et l'axe économique majeur qu'il représente (Dulac et al., 2016). Ce dernier dispose de nombreuses villes portuaires dont certaines majeures comme Marseille qui, en termes de marchandise échangée, constitue l'un des plus grands ports Européens (AAPA, world port ranking 2016).

De fortes teneurs en ozone pouvant aller jusqu'à 400 $\mu g.m^{-3}$ (INERIS) et en particules pouvant atteindre les 50 $\mu g.m^{-3}$ en $PM_{2.5}$ (Chazeau et al., 2021) ainsi qu'une part importante en AOS sur la concentration en particules (Haddad et al., 2011) à Marseille montrent l'importance et le besoin d'améliorer les connaissances sur les COV. Pourtant, bien que l'impact sanitaire de polluants secondaires soit déjà bien documenté dans cette ville (Pascal et al., 2008; Khaniabadi and Sicard, 2021; Magazzino et al., 2020), peu d'études récentes portent sur les COV pourtant nécessaires pour mieux contraindre les émissions et mieux comprendre les processus atmosphériques conduisant à la formation de polluants secondaires. Ces études contribueront à améliorer les politiques sur la qualité de l'air et de mitigation des impacts sur le climat.

L'objectif de ces travaux est d'améliorer les connaissances sur les COV et plus particulièrement les hydrocarbures non méthaniques (HCNM) sur la zone urbaine de Marseille, depuis l'identification des sources majeures jusqu'à leur impact sur la pollution atmosphériques.

Pour ce faire, une campagne de mesure de 18 mois à la station de mesure Marseille Longchamp d'AtmoSud portant sur la mesure des HCNM allant de 2 à 16 atomes de carbone a eu lieu de mars 2019 à août 2020. La démarche et les résultats sont décrits au travers de 5 chapitres :

Le premier chapitre décrit toutes les caractéristiques des HCNM, leurs sources ainsi que les facteurs ayant un impact sur leurs concentrations tout en abordant les approches utilisées pour identifier les sources de HCNM et leurs contributions. Ce premier chapitre se termine par une présentation du bassin Méditerranéen et plus précisément de la ville de Marseille, notre zone d'étude.

Le chapitre 2, quant à lui, porte sur la présentation du site de mesure, sur les conditions météorologiques durant la campagne de mesure ainsi que sur la description des instruments utilisés pour la mesure des HCNM. Le fonctionnement et la configuration de ces instruments, l'optimisation du protocole d'implémentation ainsi que l'assurance de la qualité de ces mesures sont ainsi expliqués. Une dernière partie porte sur l'outil de modélisation statistique utilisé pour

le traitement et l'interprétation des observations à savoir le PMF (Positive Matrix Factorization).

Ensuite, le chapitre 3 se consacre à une présentation des concentrations mesurées en polluants secondaires en s'intéressant aux seuils réglementaires pour ces polluants mais également aux seuils préconisés par l'OMS. Une analyse descriptive du jeu de données est ensuite effectuée en s'intéressant aux variations journalières et saisonnières des niveaux de concentration dans l'air ambiant. Cette analyse descriptive permet d'émettre de premières hypothèses sur l'origine et l'évolution des HCNM à Marseille. Une dernière partie s'intéresse à l'impact potentiel de la réactivité des composés mesurés.

Le chapitre 4 est quant à lui un article prêt à être soumis au journal ACP portant sur l'analyse statistique du jeu de données de la campagne de mesure par l'application du PMF pour chaque saison de la campagne de mesure. Cette analyse statistique permet d'identifier des empreintes chimiques de sources à l'origine des HCNM à Marseille et leur contribution respective à la pollution atmosphérique. L'impact du confinement dû au Covid-19 sur les émissions en HCNM est également discuté.

Le chapitre 5 est également présenté sous la forme d'un article prêt à être soumis et porte sur l'évaluation des inventaires d'émissions locaux régionaux et globaux. Il présente tout d'abord les méthodes utilisées pour déterminer les ratios à l'émission des différents HCNM à partir des observations. Ensuite, les inventaires sont comparés aux résultats issus des observations. Une partie s'intéresse plus particulièrement au profil de spéciation utilisé par AtmoSud, l'Agence Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) pour l'élaboration de l'inventaire d'émission local.

Enfin, une conclusion générale fait le bilan des différents résultats obtenus par rapport aux objectifs initiaux de la thèse et propose des perspectives d'étude.

Chapitre 1 : Etat de l’art

Les COV sont des composés majeurs de la photochimie atmosphérique et sont de ce fait des précurseurs de polluants secondaires tels que l'ozone (O_3) et les aérosols organiques secondaires (AOS) et ont donc un impact sur la santé et le climat. C'est pourquoi leur étude est cruciale mais la diversité spatiale, temporelle et chimique de ces composés et de leurs sources font que des manques de connaissance sont encore nombreux sur ces composés.

La première partie de ce chapitre est une présentation des COV, de leurs différentes sources d'émission et de leur devenir dans l'atmosphère tout en dressant un premier point sur les inventaires d'émission sur ces composés ainsi qu'un constat sur l'impact qu'ont ces composés sur la santé et le climat.

La seconde partie est consacrée au bassin méditerranéen dont les enjeux d'études des COV sont particulièrement cruciaux et sont expliqués dans cette partie. Cette partie se focalise ensuite sur Marseille, une ville portuaire du bassin ouest de la méditerranée dont certaines études ont montré l'impact des polluants secondaires sur la santé et où la dernière étude sur les COV remontait jusqu'à présent à deux décennies.

Tous ces éléments assemblés permettent ensuite de mettre en avant la problématique de cette étude et les objectifs de ce travail de thèse.

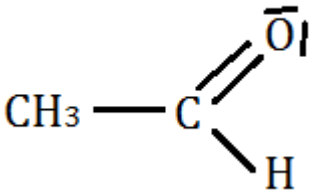
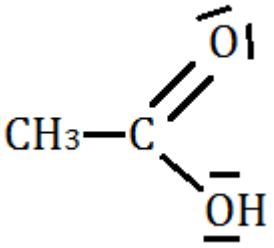
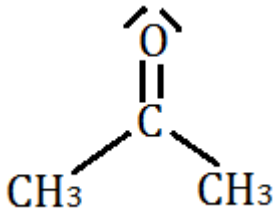
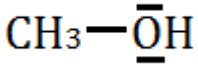
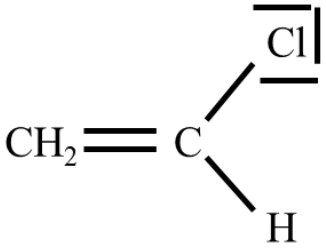
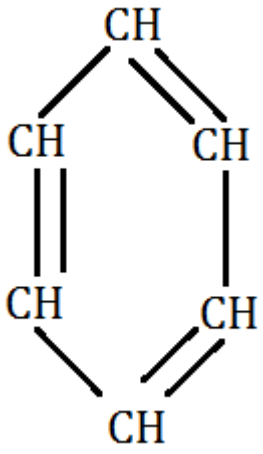
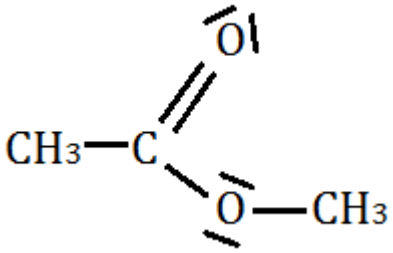
1. Les COV dans l'atmosphère : définition

1.1. Définition générale

Selon la directive européenne n°1999/13/CE du 11 mars 1999, est appelé Composé Organique Volatil (COV) tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0.01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. Un COV est un composé comprenant au moins un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Il peut également être constitué d'un ou plusieurs des atomes suivants : halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote.

La famille des COV comprend une grande diversité de composés aux propriétés physico-chimiques variées. Le **Tableau 1-1** énumère une liste non exhaustive de familles de COV.

Tableau 1-1 : *Exemple de familles de composés organiques volatils*

<table>
<tr><th colspan="3">COV</th></tr>
<tr><th>HCNM</th><th colspan="2">COVO (Composés Organiques Volatils Oxygénés)</th></tr>
<tr><td>Alcanes
</td><td>Aldéhydes
</td><td>Acides carboxyliques
</td></tr>
<tr><td>Alcènes
</td><td>Cétones
</td><td>Autres</td></tr>
<tr><td>Alcynes
</td><td>Alcools
</td><td rowspan="2">COV halogénés
</td></tr>
<tr><td>Aromatique
</td><td>Esters
</td></tr>
</table>

La volatilité de ces composés peut aussi bien être caractérisée par leur température que par leur pression de vapeur saturante. En effet, ces deux paramètres physiques sont étroitement liés via la loi des gaz parfaits. Ainsi, plus la température d'ébullition d'un composé est faible plus son

rapport $\frac{C_{gaz}}{C_{liquide}}$ sera élevé. A l'inverse, plus la pression de vapeur saturante d'un composé est faible plus son rapport $\frac{C_{gaz}}{C_{liquide}}$ sera faible.

Suivant ces deux paramètres, une concentration de saturation effective est établie comme étant :

$$C_i^* = \frac{10^6 M_i \rho_i}{760RT} \quad \text{(Eq I.1)}$$

Où C_i^* est exprimé en µg.m^{-3} et correspond à la concentration de saturation effective du composé i, M_i est exprimé en g.mol^{-1} et correspond à la masse molaire du composé i, ρ_i est exprimé en Torr et correspond à la pression de vapeur saturante du composé i, R est exprimé en m^3.Pa^{-1}.K^{-1}.mol^{-1} et correspond à la constante des gaz parfaits et T est exprimé en K et correspond à la température (Shiraiwa and Seinfeld, 2012).

Cette formule est démontrée à partir de la loi des gaz parfaits. Ainsi nous avons :

$$PV = nRT \text{ Soit } \frac{n}{V} = \frac{P}{RT} = C_i \quad \text{(Eq I.2)}$$

La concentration obtenue est en mol.m^{-3}. Pour l'avoir en µg.m^{-3} il suffit donc de multiplier par la masse molaire du composé i soit :

$$C_i = \frac{10^6 M_i P}{RT} \quad \text{(Eq I.3)}$$

Enfin, pour avoir la concentration de saturation effective il est nécessaire d'utiliser la pression de vapeur saturante. Les pressions de vapeur saturante étant souvent données en mmHg il est nécessaire de les convertir en Pa sachant que 1 mmHg = 133,322 Pa ce qui nous donne finalement :

$$C_i^* = \frac{10^6 M_i \rho_i}{760RT} \quad \text{(Eq I.4)}$$

1.2.Distinction selon la volatilité

Les composés organiques sont classés suivant leur volatilité à température normale à partir de la valeur de la concentration de saturation effective. On retrouve quatre grandes familles de composés organiques, les COV, les composés organiques à volatilité intermédiaire (COV-I), les composés organiques semi-volatils (COSV) et les composés organiques non volatils

(CONV). Cependant, comme le montre le **Tableau 1-2**, des différences entre les limites de ces différentes familles de composés organiques sont observées sur plusieurs articles scientifiques.

Tableau 1-2 : *Différence de classification des composés organiques gazeux suivant leur volatilité*

C_i^* limite	*(Bahreini et al., 2012)*	*(Shiraiwa and Seinfeld, 2012)*	*(Donahue et al., 2012)*	*(Shrivastava et al., 2008)*	*(de Gouw et al., 2011)*
COV	> 10^7 µg.m^{-3}	ND	> 3.10^6 µg.m^{-3}	> 10^7 µg.m^{-3}	> 10^6 µg.m^{-3}
COV-I	De 10^4 à 10^7 µg.m^{-3}	10^3 µg.m^{-3}	De 3.10^2 à 3.10^6 µg.m^{-3}	10^4 à 10^6 µg.m^{-3}	10^3 à 10^6 µg.m^{-3}
COSV	ND	10 µg.m^{-3}	De 0,3 à 3.10^2 µg.m^{-3}	1 à 10^4 µg.m^{-3}	10^{-1} à 10^3 µg.m^{-3}
CONV	ND	10^{-3} µg.m^{-3}	< 0,3 µg.m^{-3}	< 0,1 µg.m^{-3}	ND

La volatilité d'un composé étant liée au poids moléculaire de celui-ci, les composés organiques sont également classés selon le nombre d'atomes de carbones dans leur structure. En outre, les composés organiques peuvent également être classés comme suit :

- Les COV ont une C_i^* supérieure à 10^6 µg.m^{-3} et comportent jusqu'à 11 atomes de carbone.
- Les COV-I ont une C_i^* comprise entre 10^3 µg.m^{-3} et 10^6 µg.m^{-3} et comportent entre 12 et 18 atomes de carbone.
- Les COSV ont une C_i^* comprise entre 10^{-1} µg.m^{-3} et 10^3 µg.m^{-3} et comportent entre 18 et 32 atomes de carbone.
- Enfin, les CONV ont une C_i^* inférieure à 10^{-1} µg.m^{-3} et comportent plus de 32 atomes de carbone.

Dans le cadre de cette thèse, les composés principalement étudiés seront les COV et les COV-I.

2. Les facteurs contrôlant les COV dans l'atmosphère

L'atmosphère est un système complexe dans lequel une multitude de processus physico-chimiques entrent en jeu et influencent la concentration des différents composés présents dans

l'atmosphère. Pour ces différents composés et, dans notre cas, plus particulièrement les COV, les principaux processus à prendre en compte sont les sources, les puits et les processus de transport.

Pour comprendre l'évolution des concentrations de COV, il est important de comprendre comment interagit l'ensemble de ces phénomènes.

2.1.Les sources de COV

2.1.1. Sources primaires et secondaires

Les sources de COV sont nombreuses. Elles peuvent être primaires ou secondaires. On parle de sources primaires lorsque le composé est directement émis dans l'atmosphère sans avoir subi des transformations photochimiques. On parle de sources secondaires lorsque le composé résulte d'une réaction d'un autre composé dans l'atmosphère par des processus aussi bien physiques que chimiques.

Parmi les sources primaires, on distingue les sources anthropiques et biogéniques. Les émissions anthropiques sont liées aux activités humaines. Les sources biogéniques sont, quant à elles, liées aux émissions naturelles. Les sources anthropiques comprennent par exemple les sources dues aux activités industrielles, résidentielles ou encore au transport. Bien que les sources biogéniques représentent la très grande majorité des émissions de COV à l'échelle mondiale (Guenther et al., 2012), les sources anthropiques prédominent en milieu urbain.

2.1.1.1. Les sources primaires

Les sources biogéniques

Sur l'ensemble du globe, les sources biogéniques prédominent sur les sources anthropiques (Guenther et al., 2012). Ces émissions biogéniques sont issues de l'activité de toute plante (arbres, herbes, plants de culture, algues…) ainsi que des feux naturels de biomasse. Les composés émis par ces sources biogéniques sont principalement des « terpénoïdes » qui regroupent des composés insaturés, cycliques ou acycliques hydrocarbonés et oxygénés. Parmi ces composés, l'isoprène est dominant, représentant à lui seul plus de la moitié des émissions biogéniques (Guenther et al., 2012; Sindelarova et al., 2014) ce qui fait de ce composé un bon marqueur de ces sources. L'isoprène est suivi des monoterpènes qui représentent entre 10 et 15 % des émissions biogéniques (Guenther et al., 2012; Sindelarova et al., 2014). Les

monoterpènes sont en réalité un assemblement de deux molécules d'isoprène. Les combinaisons possibles sont nombreuses (cf **Figure 1-1**), mais les monoterpènes émis majoritairement sont l'α-pinène, le β-pinène et le limonène. Enfin, les sesquiterpènes sont un assemblement de plus de deux molécules d'isoprène et sont des composés très réactifs émis à de plus faibles quantités que les monoterpènes et représentent environ 5 % des émissions biogéniques (Guenther et al., 2012; Sindelarova et al., 2014).

D'autres composés peuvent également être émis par les plantes comme par exemple, certains COVO tels que le méthanol, le formaldéhyde ou encore l'acétone ainsi que des monoterpènes oxygénés. Ces composés représentent 20 % des émissions biogéniques (Guenther et al., 2012).

Les COVB (Composés Organiques Volatils Biogéniques) sont en général des composés très réactifs et ont donc une faible durée de vie. Ce sont également d'importants précurseurs d'ozone (O_3) et d'aérosols organiques secondaires (AOS) (Lee et al., 2006; Kroll et al., 2006; Kelly et al., 2018 et ses références).

Les émissions de COVB sont estimées à 1 PgC par an (soit 1.10^{15} gC/an) (Guenther et al., 2012). La plupart de ces émissions biogéniques ont lieu dans les régions tropicales proches de l'équateur là où la végétation est très dense. Ainsi, plus de 80 % de l'isoprène et des monoterpènes y sont émis (Sindelarova et al., 2014). Cependant, à l'échelle régionale une grande diversité des sources explique les émissions en COVB. Dans le cas de l'europe, les principaux émetteurs de COVB sont l'agriculture, les forêts ainsi que l'utilisation des sols qui regroupe divers types de sources d'émission de COVB tels que les arbustes, les prairies et les marrais (Karl et al., 2009).

Les émissions biogéniques connaissent une forte variabilité saisonnière en raison de l'activité photosynthétique elle-même qui est dépendante du rayonnement solaire (Karl et al., 2009). Enfin, la température a un effet direct sur les émissions biogéniques. Il a en effet été montré que l'émission d'isoprène par les plantes était thermo-dépendante (Monson et al., 1992; Sharkey and Loreto, 1993; Rasulov et al., 2010) et ce constat est le même pour les monoterpènes (Tingey et al., 1980). D'autres paramètres entrent également en compte comme par exemple la concentration en CO_2 dans l'atmosphère. Une augmentation de la concentration en CO_2 entraine une diminution des émissions en isoprène et une augmentation des émissions en monoterpènes et sesquiterpènes (Sindelarova et al., 2014; Huang et al., 2018). L'humidité relative joue également un rôle dans les émissions des COV biogéniques puisqu'il a été montré que les

émissions de ces composés par la flore étaient plus intenses après une pluie (Schade et al., 1999). Cette observation s'explique aussi par l'importance du contenu en eau des sols dans l'émission de COVB (Tang et al., 2019 and references therein). Dans le cadre du réchauffement climatique, les émissions en COVB devraient globalement augmenter mais il est difficile d'évaluer ces augmentations en raison des nombreux paramètres à considérer (Huang et al., 2018; Fitzky et al., 2019).

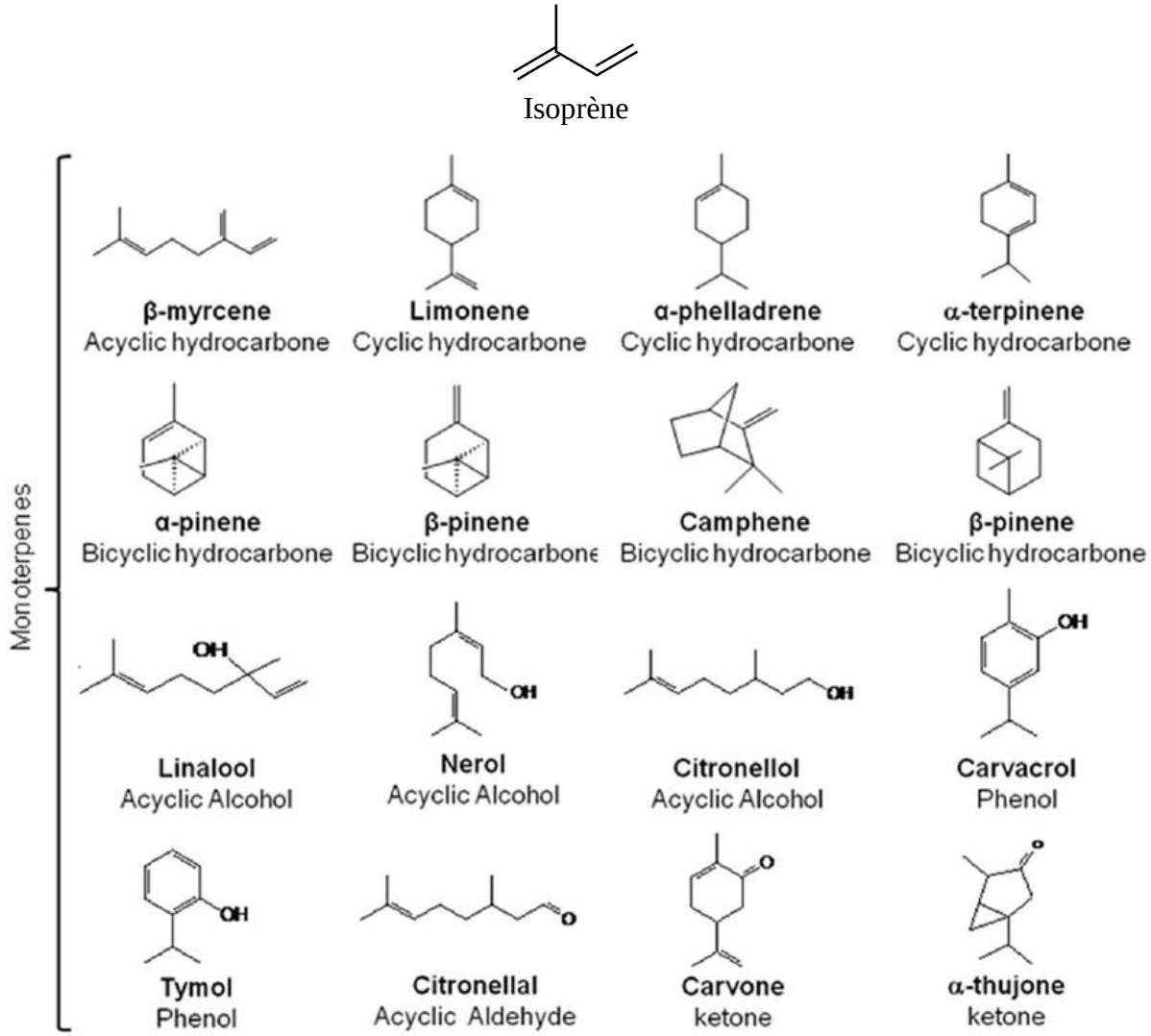


Figure 1-1 : *Isoprène et quelques monoterpènes (adapté de Bayala et al. 2014)*

Les sources anthropiques

Les émissions en COV de ces sources sont peu importantes à l'échelle mondiale mais peuvent prédominer à l'échelle locale dans les zones urbanisées. Elles se séparent en trois types d'émissions, les émissions dues au transport routier et non routier, les émissions industrielles et les émissions domestiques.

Le transport routier

De nombreux composés sont émis par le trafic routier. Les composés émis peuvent provenir de sources aussi bien mobiles (gaz d'échappement et évaporation des véhicules) que fixes (distribution de carburants). En ce qui concerne les gaz d'échappement, les composés sont issus d'une combustion incomplète du carburant. En effet, une combustion complète aurait pour produits uniquement du CO_2 et de l'eau. Dans le cas d'une combustion incomplète nous retrouvons du monoxyde de carbone (CO) et également quelques imbrûlés (composés n'ayant pas été oxydés) qui sont constitués d'alcanes et de composés aromatiques, des composés partiellement oxydés (les carbonylés) et des composés résultants d'une réaction de combustion tels que les alcènes ou les alcynes (Hasanen et al., 1981; Baumbach et al., 1995; Ammoura et al., 2014; Na et al., 2004; Araizaga et al., 2013). Les émissions issues de la combustion varient selon l'âge du véhicule, le type de motorisation, le style de conduite lors des différentes phases de conduite ou encore selon le carburant utilisé (Nelson et al., 2008; Van Mierlo et al., 2004; Fonseca et al., n.d., 2011; Zheng et al., 2017).

Ainsi, des composés comme l'éthylène, le propène, l'acétylène, l'isopentane, le pentane, le toluène et les xylènes sont fortement émis par le trafic (Sauvage et al., 2009; Salameh et al., 2014). La combinaison de ces espèces constitue une bonne empreinte chimique de cette source. De ce fait, l'acétylène est un bon marqueur des sources de combustion et donc du trafic. Un rapport benzène/toluène inférieur à 0,4 est synonyme de combustion due au trafic tandis qu'un rapport supérieur correspondrait plutôt à des feux de biomasse (Sauvage et al., 2009; Araizaga et al., 2013; Wang et al., 2014) même si ce rapport varie selon le type de feu de biomasse considéré (Andreae and Merlet, 2001; Piccardo et al., 2014).

Les émissions dues au trafic se retrouvent essentiellement en milieu urbain et suivent un cycle journalier qui se corrèle à la vie active des personnes. C'est pourquoi les émissions dues au trafic sont les plus élevées entre 7h et 10h et entre 17h et 20h et sont atténuées le week-end (Badol et al., 2008; Salameh et al., 2014).

Les émissions dues à l'évaporation peuvent également être importantes en milieu urbain. Des études ont observé une contribution supérieure à 10 % de l'évaporation de carburant sur les concentrations mesurées en COV (Gaimoz et al., 2011; Salameh et al., 2016). Ces émissions se situent principalement aux stations de distribution de carburant et sont associées majoritairement à des composés marqueurs comme l'isopentane et le n-pentane (Baudic et al., 2016; Gaimoz et al., 2011).

Le trafic maritime

Le trafic maritime est un secteur en forte croissance ces 50 dernières années (UNCTAD, 2021), qui est vouée à continuer à augmenter avec une flotte maritime estimée doublée en 2030 en comparaison avec 2016 (Delft, 2019). Cette source émet de nombreux polluants parmi lesquels une grande variété de COV (Bilgili and Celebi, 2016) avec une forte contribution d'alcanes linéaires à chaine longue et de composés aromatiques (Xiao et al., 2018). Toutefois les émissions en COV liées au trafic maritime restent encore peu renseignées dans la littérature (Nunes et al., 2017).

Les émissions du trafic maritime sont fortement dépendantes de la phase de navigation du navire. Il existe trois phases de navigation, la phase de croisière qui se produit dans les mers internationales à une vitesse supérieure à 10 km/h, la phase de manœuvre qui se produit près des côtes à une vitesse comprise entre 1 et 10 km/h correspondant aux départs et arrivées des navires aux ports et enfin la phase d'arrêt lorsque les navires sont à quai durant laquelle les moteurs auxiliaires continuent de tourner si le raccordement électrique avec le port d'accueil est impossible (Huang et al., 2018). La majorité des émissions se font ainsi lors des phases d'arrêt et de manœuvre (Song and Shon, 2014) soit à proximité des côtes et donc à proximité des zones habitées.

Le trafic maritime émettant la majorité de ses polluants près des côtes (Corbett et al., 1999; Yau et al., 2012; Fan et al., 2016) son impact sur la pollution atmosphérique est particulièrement marqué dans des villes portuaires comme Barcelone (Pey et al., 2013a; Pérez et al., 2016) et ne dois donc pas être d'avance négligé lors de mesures de terrain. C'est pourquoi un renforcement des régulations a été mis en place concernant le trafic maritime en 2020 portant principalement sur la teneur en soufre limite des carburants utilisés dans les eaux internationales passant d'une teneur limite de 2,5% à une teneur limite de 0,5 %.

Ainsi, le profil chimique des émissions en COV du trafic maritime est peu renseigné malgré l'impact climatique et sanitaire avéré qu'a ce dernier dans les villes portuaires. L'une des régions particulièrement affectées par le trafic maritime est le bassin méditerranéen en raison des nombreuses villes portuaires présentent sur tout son pourtour.

Les sources industrielles

Les sources industrielles regroupent les émissions de COV dues à divers procédés comme l'usage de solvants que l'on retrouve également dans les émissions résidentielles, la production de papier, l'imprimerie, le raffinage du pétrole, l'agriculture, etc… Dans ces secteurs d'activité,

il peut y avoir différents processus émettant des COV. Par conséquent, la diversité des sources est très importante dans ce secteur rendant difficile la spéciation en COV de ces sources. Il existe cependant des études sur certains types d'industries comme l'industrie pétrolière ou la production de peinture (Shen et al., 2018). Dans ce secteur les profils d'émissions peuvent être propres à l'industrie. En France, la connaissance des COV émis est principalement basée sur les déclarations que doit faire chaque industriel aux autorités publiques (DREAL).

Les sources domestiques

Les sources domestiques concernent le chauffage domestique ou urbain, l'utilisation de solvants, la cuisine domestique ou commerciale (Wang et al., 2018).

Concernant le chauffage domestique, les émissions dépendent du type de chauffage utilisé (chauffage au fuel ou au bois), l'électricité étant exclue. Ainsi, ces procédés libèrent dans l'atmosphère des composés tels que l'éthylène et le benzène mais aussi des alcanes (Passant, 2002). Du fait du rôle du chauffage domestique, ce dernier est d'autant plus observable que les températures sont faibles et a donc un impact plus important en hiver qu'en été sur la qualité de l'air.

En ce qui concerne les solvants, ces derniers sont utilisés dans la cosmétique auquel cas le composé émis très majoritairement est l'éthanol avec aussi une part non négligeable de 2-methylpropane (Passant, 2002). Ils sont également utilisés pour l'entretien ménager et l'application de peintures où de nombreux composés sont émis à des taux non négligeables comme l'acétone, le dichlorométhane, les TEX, des cétones telles que le 2-butanone ou le 4-methyl-2-pentanone (Passant, 2002). Les émissions de ces solvants n'ont pas de signature temporelle précise mais peuvent avoir une contribution importante aux concentrations mesurées en COV en milieu urbain (McDonald et al., 2018).

Les COV-I

Comme expliqué dans la partie 1.2, les COV-I sont, par définition suivant leur volatilité, les composés ayant de 12 à 18 atomes de carbone. Tout comme les COV, les COV-I sont émis par une multitude de sources. Ainsi, on les retrouve aussi bien dans les émissions des combustions de carburant fossile (Jathar et al., 2017) que dans les feux de biomasse (Hatch et al., 2018). Certaines études ont même détecté des alcanes linéaires à longue chaine dans des émissions biogéniques (Tokarek et al., 2019; Sarles et al., 2017).

Des études ont montré l'importance que représente la mesure de tels composés lors de campagnes de terrain (Ait-Helal et al., 2014; Lu et al., 2020). Pourtant, il existe toujours un

manque criant de connaissances sur les COV-I (Jathar et al., 2014; Lannuque et al., 2020; Lu et al., 2020).

Certains modèles utilisant des données d'inventaires d'émission non spéciés en COV tendent désormais à distinguer les COV des COV-I (Lu et al., 2018, 2020). Toutes ces raisons justifient le besoin de déployer des mesures sur site des COV-I afin d'améliorer nos connaissances aussi bien sur ces composés que sur leur impact sanitaire et climatique.

2.1.1.2. Les sources secondaires

Une fois émis, la majorité des COV se dégrade suite à des réactions d'oxydation du fait du caractère oxydant de l'atmosphère terrestre. La photolyse prédomine cependant pour quelques composés comme le formaldéhyde (HCHO) par exemple, qui peut être primaire et/ou secondaire. L'oxydation de ces COV conduit à la formation de nouveaux COV qui seront oxygénés, les COVO. Cette oxydation continue jusqu'à atteindre le degré d'oxydation le plus élevé du carbone, le degré +IV qui est le degré d'oxydation du CO_2. L'obtention de ces COVO se faisant à partir de COV déjà présents dans l'atmosphère, on parle dans ce cas de composés secondaires. La chimie dont ces composés résultent est expliquée plus en détail dans la partie 2.3.

2.1.2. Identification et évaluation des sources

La caractérisation et la quantification des sources d'émissions permettent l'élaboration de stratégies de réduction des émissions des polluants. L'établissement des inventaires d'émissions ainsi que l'approche source-récepteur sont des moyens pour y parvenir.

2.1.2.1. Les inventaires d'émissions

Les inventaires d'émissions ont pour rôle d'identifier et de quantifier les sources de polluants. Pour ce faire, ils se caractérisent par quatre paramètres (Fontelle, 2005) :

- Le temps qui correspond à la fois à la période couverte par l'inventaire d'émissions ainsi qu'à la fréquence appliquée pour l'établissement des émissions.
- L'espace qui correspond à la zone géographique totale couverte par l'inventaire d'émissions ainsi que la résolution spatiale utilisée pour l'établissement des émissions.
- Les émetteurs correspondent aux sources considérées par l'inventaire d'émissions.
- Les espèces correspondent aux composés considérés par l'inventaire d'émissions.

Ainsi, l'émission d'un composé par une source est déterminée suivant l'équation I.5 :

$$E_{i,s,t} = A_{s,t} \times FE_{i,s} \quad \text{(Eq I.5)}$$

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

L'émission totale d'une espèce i étant la somme des émissions de cette espèce, l'émission globale d'un composé i s'obtient finalement suivant l'équation I.6 :

$$E_{i,t} = \sum_{a=1}^{a=n} E_{i,s,t} \quad \text{(Eq I.6)}$$

Où $E_{i,t}$ est la quantité totale émise d'une espèce *i* pendant un temps *t* et *a* le nombre de sources prises en compte.

Ces inventaires d'émissions ont une place importante dans l'évaluation des émissions et dans certains pays des organismes sont spécialisés dans leur établissement. Par exemple, en France le Centre Interprofessionnel Technique d'Etude des Polluants Atmosphériques (CITEPA, https://www.citepa.org/fr/) est en charge des estimations des émissions nationales de gaz à effet de serre et de polluants atmosphériques. Pour ce faire, le CITEPA évalue individuellement les contributions des secteurs socio-économiques principaux tels que la distribution d'énergie, le résidentiel, le transport routier etc… Ce format est nommé SECTEN pour SECTeurs Economiques et éNergie.

Il existe différentes approches afin d'établir ces inventaires d'émissions, l'approche dite « top-down » et l'approche dite « bottom-up » présentant chacune des avantages et des inconvénients.

Approche top-down

L'approche Top-down consiste à partir des émissions sur un espace large pour obtenir, à l'aide de données techniques et/ou socio-économiques, des résultats sur des espaces plus restreints. Un exemple d'inventaire d'émissions utilisant l'approche top-down serait un inventaire d'émissions sur les NO_x prenant pour données de départ les émissions de NO_x totales en France à partir des résultats du CITEPA pour, à partir de données comme la consommation d'énergie, la population, le parc automobile et d'autres, obtenir les émissions de NO_x pour chaque région. Cette approche offre l'avantage de :

- Présenter un coût peu élevé ainsi qu'une bonne faisabilité car elle nécessite un nombre de données d'entrée moins importante que dans le cas de l'approche bottom-up.

- Offrir une vision rapide sur les différentes sources du/des polluants ciblés par l'inventaire d'émissions.

En revanche, cette approche a le désavantage de présenter une méthode de distribution « grossière » des sous-ensembles car les données statistiques utilisées par cette approche ne prennent pas en compte les spécificités de chacun des sous-ensembles établis. De ce fait, plus la résolution spatiale voulue est fine par rapport à la résolution de départ, plus l'inventaire d'émissions présentera de fortes incertitudes.

Approche bottom-up

A l'inverse de l'approche top-down, l'approche bottom-up consiste à déterminer les émissions d'un ensemble assez large à partir des données d'activités et/ou de facteurs d'émissions plus restreintes. Un exemple d'un inventaire d'émissions utilisant l'approche bottom-up serait un inventaire d'émissions partant des données de chaque département sur les émissions de $PM_{2.5}$ pour en déterminer les émissions dans chaque région pour finalement en déterminer les émissions totales en France.

Cette approche s'avère bien plus difficile à mettre en place comparée à l'approche top-down et son coût s'avère très élevé en raison du nombre très important de données qu'elle nécessite. Cependant, du fait de la résolution fine des données d'entrée, le niveau de résolution reste fin pour les résultats obtenus sur des espaces plus larges offrant ainsi à l'inventaire une meilleure précision.

L'approche top-down et l'approche bottom-up peuvent être utilisées ensemble afin d'allier une bonne faisabilité tout en se concentrant davantage sur certains secteurs importants suivant l'inventaire d'émissions voulu. Ceci permet d'obtenir une bonne précision sur ces secteurs. Un résumé sur les deux approches est présenté sur la **Figure 1-2**.

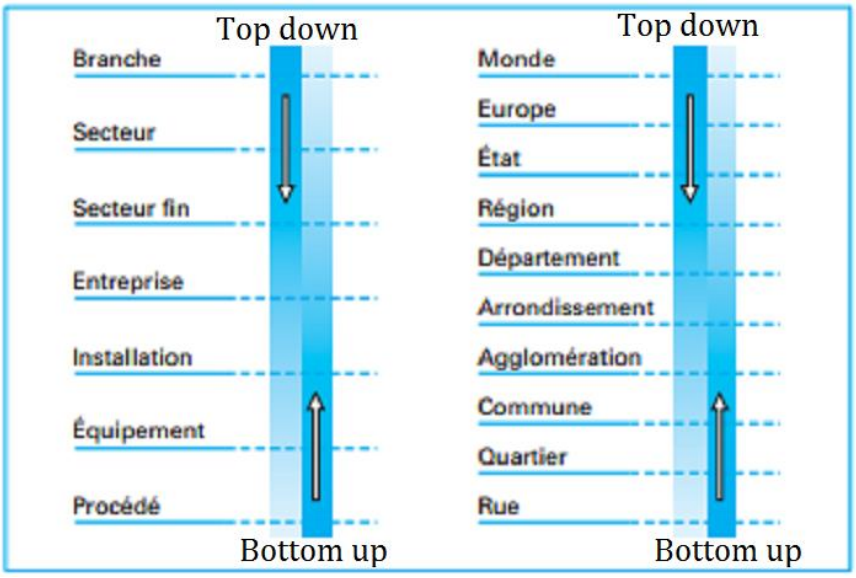


Figure 1-2 : *Principe des approches top-down et bottom-up pour l'établissement des inventaires d'émission (Fontelle, 2005)*

2.1.2.2. L'approche sources-récepteur

Les modèles sources-récepteur sont utilisés pour identifier les sources majeures de polluants atmosphériques et évaluer leur contribution. Ces modèles s'intéressent principalement au comportement des polluants sur le site récepteur (Hopke, 2003), un site récepteur étant un site exposé à une multitude de polluants que les modèles sources-récepteur rapprochent de sources d'émission.

Le principe fondamental gouvernant cette approche sources-récepteur est la conservation de la masse ce qui implique un bilan de matière identique entre la/les sources et le site récepteur (Hopke, 2000). Un nombre important de données issues de n observations de m composés chimiques sont nécessaires pour ce modèle. Cette conservation de la matière est ainsi formalisée comme suit :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^{p} f_{ik} \times g_{kj} + e_{ij} \qquad \text{(Eq I.7)}$$

Où x_{ij} est la concentration de l'espèce j dans l'échantillon i, f_{ik} est la contribution de la source k pour l'échantillon i, g_{kj} est la fraction massique de l'espèce j par la source k et e_{ij} le résidu du modèle pour chaque échantillon.

Il existe, dans la littérature, un grand nombre de modèles sources-récepteur ayant chacun ses spécificités. Certains modèles comme l'ACP (Analyse en Composantes Principales) (Blipford,

1967) ou le PMF (Positive Matrix Factorization) (Paatero and Tapper, 1994) ne nécessitent aucune connaissance à priori sur les sources d'émission. D'autres comme la CMB (Chemical Mass Balance) (Friedlander, 1973) nécessitent une bonne connaissance des sources d'émissions. Les différents modèles sources-récepteur existants sont présentés sur la **Figure 1-3**.

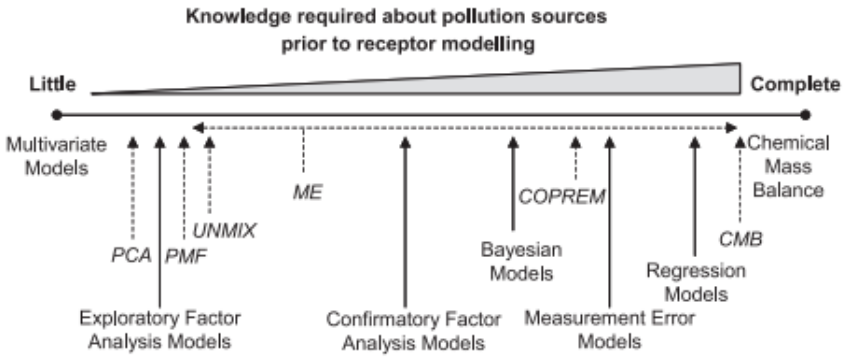


Figure 1-3 : *Les différents modèles sources-récepteur en fonction des connaissances des sources d'émissions (Viana et al. 2008)*

Principe du PMF

Ce modèle a été proposé en 1994 par Paatero et Tapper et a connu plusieurs améliorations. Dans sa toute première version, le PMF n'empêchait pas la négativité des sources et de leur contribution. Cet aspect est apparu avec la version 2.0 du PMF (Paatero, 1997). Le ME (Multilinear Engine) a été développé en 1999 par Paatero (Paatero, 1999). Aujourd'hui, la version du PMF utilisée est la 5.0 et comprend notamment la version améliorée ME-2.

Le PMF respecte en plus de la conservation de la masse, quatre principes fondamentaux :

- Une reproduction la plus fidèle possible des observations expérimentales à partir des données modélisées
- Les compositions des sources prédites ne peuvent être négatives ($g_{kj} \geq 0$ doit être respecté)
- Les contributions des sources prédites par le modèle ne peuvent être négatives ($f_{ik} \geq 0$ doit être respecté)
- La somme des contributions de chaque source doit être inférieure ou égale à la masse totale mesurée.

Au contraire du PMF, l'ACP présente la particularité de ne pas respecter la contrainte de non-négativité des sources et de leurs contributions ce qui peut aboutir à des résultats n'ayant pas de sens physique.

Le PMF a pour données d'entrée une matrice $X(n \times m)$ où n est le nombre d'observations et m le nombre d'espèces mesurées. Ces données sont, pour certaines, corrélées car elles proviennent, par exemple, d'une même source. Ces données peuvent être regroupées en un certain nombre de facteurs. La matrice $X(n \times m)$ peut être décomposée en deux matrices $G(n \times p)$ et $F(p \times m)$ où p est le nombre de facteurs considérés, et une part non expliquée $E(n \times m)$. La matrice X s'écrit alors :

$$X = FG + E \qquad \text{(Eq I.8)}$$

Ainsi, la matrice F présentera la contribution des espèces pour chacun des p facteurs, correspondant à un profil de source tandis que la matrice G présentera la contribution de ces p facteurs pour les m points mesurés. Le PMF va ensuite, par itération, tenter de minimiser la part non expliquée à l'aide de la méthode des moindres carrés alternatifs. Ce principe d'itération s'effectue en deux temps :

- La matrice G est fixée et $Q(E)$ est alors minimisé par détermination des éléments de F par la méthode des moindres carrés.
- La matrice F est fixée et $Q(E)$ est alors minimisé par détermination des éléments de G par la méthode des moindres carrés.

Ce processus est répété jusqu'à ce que la valeur de $Q(E)$ obtenue converge vers un minima pour les deux cas. Ainsi, la résolution du produit factoriel $X = FG + E$ passe par la minimisation de Q(E) avec :

$$Q(E) = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{m} \left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}}\right)^2 \qquad \text{(Eq I.9)}$$

Où s_{ij} correspond à l'incertitude sur la mesure de l'espèce i dans l'échantillon j et e_{ij} est le résidu. Ce résidu est calculé comme suit :

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^{p} g_{ik} f_{ij} \qquad \text{(Eq I.10)}$$

Le PMF ne nécessitant aucune connaissance préalable des sources, le nombre optimal de facteur est à déterminer et la procédure est décrite dans la partie 5 du chapitre 2.

Le PMF est un modèle très largement utilisé dans les études sur les polluants atmosphériques et est depuis quelques années utilisé pour les études sur les COV (Baudic et al., 2016; Cholakian et al., 2018; Gaimoz et al., 2011; Sauvage et al., 2009, 2010; Arndt et al., 2017; Pey et al., 2013a, b; Schembari et al., 2014; Bougiatioti et al., 2014; Salameh et al., 2016, 2018; Sánchez de la Campa et al., 2018; Vestenius et al., 2021) et sera donc utilisé dans l'évaluation des sources de COV détectées à Marseille au cours de la campagne de mesure (chapitre 4). Cependant, de par la réactivité de ces composés, des précautions sont nécessaires sur l'hypothèse de conservation de la masse dans le cas d'études qui ne sont pas en champ proche. Il est nécessaire d'évaluer l'impact de la photochimie sur les masses d'air mesurées. Cet impact est évalué dans le chapitre 3.

2.1.2.3. Détermination des profils d'émission en champ proche

L'objectif de la détermination des profils d'émission en champ proche est de déterminer les composés directement émis par une source ou une typologie de sources. Ainsi, des mesures et/ou des prélèvements de l'air sont effectués à proximité ce qui i) garantit que le profil chimique est spécifique de la source étudiée (et non un mélange de sources) et ii) évite que le profil chimique ne soit modifié par une dégradation photochimique de certaines espèces.

2.2. Transport des COV

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV sont, selon leur durée de vie, transportés plus ou moins loin de leurs sources. Ce transport se fait suivant la dynamique de l'air aussi bien verticalement qu'horizontalement.

2.2.1. Transport vertical

Le phénomène de transport vertical est engendré par des mouvements de convection des masses d'air. La raison de ces mouvements de convection est à la fois mécanique et thermodynamique. Cependant, la turbulence mécanique est faible face à la turbulence thermique due à la température des masses d'air. Pour expliquer brièvement le phénomène, les rayons du soleil traversent l'atmosphère et certains d'entre eux atteignent la surface terrestre pendant la journée. Cette énergie atteignant la surface terrestre a pour effet de la réchauffer. Le réchauffement de cette surface terrestre a pour conséquence un réchauffement des masses d'air en proximité affectant à la baisse leur masse volumique.

Ce phénomène a pour effet d'élever la masse d'air en altitude. Durant son gain d'altitude cette masse d'air devient de plus en plus froide jusqu'à atteindre une température équivalente ou inférieure aux masses d'air au-dessus mais également inférieure à celle des masses d'air en-dessous. Cette masse d'air va donc retomber et former ainsi un mouvement de convection. La partie de la troposphère où se passe cette convection est appelée la couche de mélange. Au-dessus de cette couche de mélange se trouve la troposphère libre qui est bien plus stable et où le transport vertical est bien plus long.

La hauteur de cette couche de mélange varie avec la température. Ainsi, sa hauteur maximale est atteinte le jour tandis que sa hauteur minimale est atteinte la nuit avec une amplitude maximale en été quand les températures sont élevées et minimale en hiver quand les températures sont faibles. La **Figure 1-4** présente l'évolution de la couche limite atmosphérique sur une journée. Ceci affecte donc le volume de la couche de mélange, les nuits d'hiver ont des couches de mélange très basses et donc un faible volume contenant tous les polluants émis ce qui entraine de fortes teneurs en polluants contrairement aux journées d'été où les phénomènes de convection importants permettent d'obtenir un grand volume de cette couche de mélange et donc des teneurs plus faibles en polluants. En journée cette couche de mélange peut atteindre 1 à 2 km selon la saison tandis que la nuit elle n'est que de 100 à 300 m en moyenne.

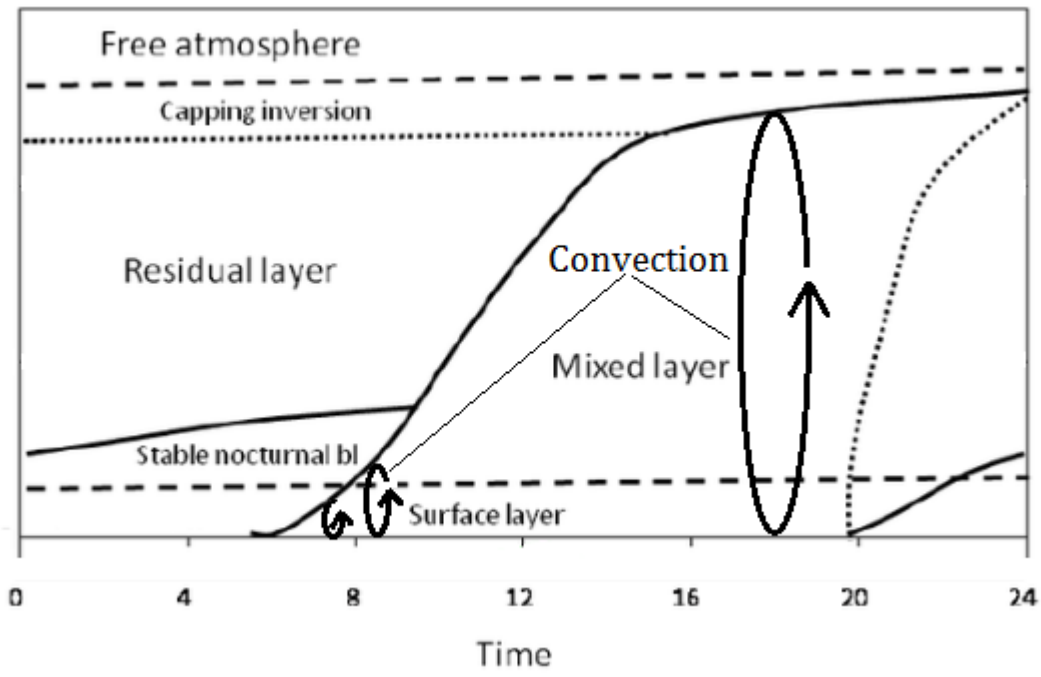


Figure 1-4 : *évolution de la couche limite atmosphérique sur une journée (Schéma adapté de Launiainen, 2011)*

2.2.2. Transport horizontal

Une fois émis dans l'atmosphère, les COV sont influencés par des phénomènes de transports horizontaux dus principalement au vent permettant ainsi leur dispersion. Ce vent est affecté par la rugosité de la zone surfacique à laquelle il entre en contact mais également par le relief ainsi que d'autres paramètres thermodynamiques et topographiques.

Dans le cas des polluants présents dans la troposphère libre, ceux-ci peuvent être transportés relativement loin de leurs sources. En effet, la troposphère libre est plus stable que la couche de mélange, la température y est plus faible et le transport y est plus rapide ce qui engendre un ralentissement des réactions chimiques s'y produisant tout en accentuant la dispersion des composés. Un composé avec une durée de vie suffisamment longue peut ainsi voyager sur l'ensemble du globe terrestre grâce aux vents de la troposphère libre.

Les brises de mer et de terre

Les brises de mer et de terre sont un cas particulier de transport horizontal des composés atmosphériques. Ces dernières ont lieu aux bordures mer/terre des continents et sont expliquées par la différence de capacité à transmettre la chaleur de l'eau et de la surface terrestre. En effet, le jour le sol se réchauffe plus rapidement que l'eau sous l'effet des rayons du soleil. Ce réchauffement accru a pour effet de créer une différence de température entre les masses d'air

proches de la surface terrestre de celles proches de la surface maritime. Ces masses d'air s'élèvent comme dans le cas des cellules convectives expliquées dans la partie 2.2.1. Cependant, cette élévation accrue des masses d'air au niveau de la surface terrestre a pour effet de provoquer une différence de pression entre la mer et la terre. Cette différence de pression est comblée par le mouvement des masses d'air de la surface maritime vers la surface terrestre. Cet air frais venant de la mer est la brise de mer (**Figure 1-5**).

La nuit, le phénomène opposé se produit. La surface terrestre se rafraîchit plus rapidement que la surface maritime. La même circulation se met ainsi en place entre la terre et la mer mais dans le sens opposé des brises de mer, ce sont les brises de terre (**Figure 1-5**).

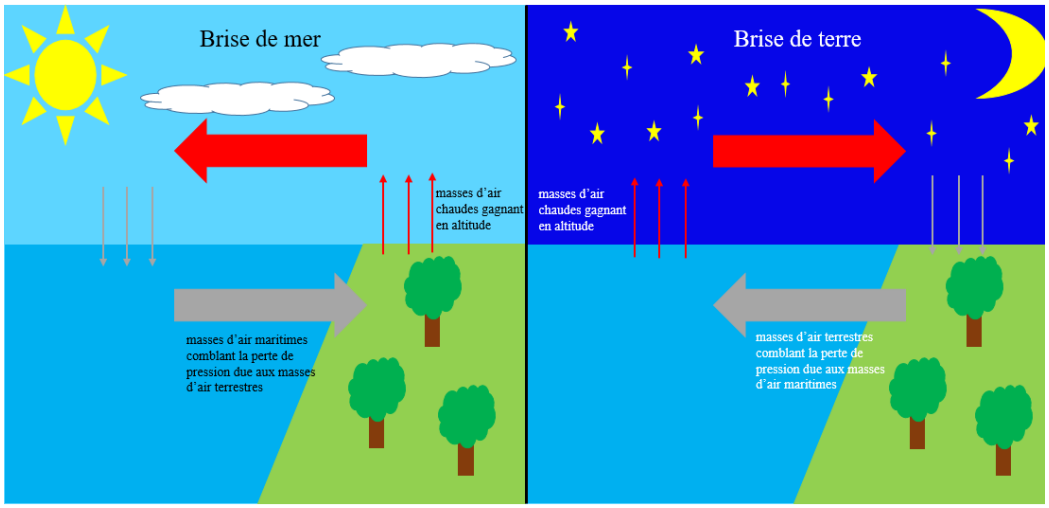


Figure 1-5 : *principe des brises de mer et des brises de terre*

2.3.Les réactions photochimiques

Les COV subissent de nombreuses réactions chimiques initiées par des radicaux ainsi que l'ozone. Il existe deux radicaux majoritaires, $OH^{\bullet}$ qui est l'initiateur principal de la chimie atmosphérique pendant la journée (Atkinson, 2000) et $NO_3^{\bullet}$ qui est l'initiateur principal de la chimie atmosphérique pendant la nuit (Atkinson and Arey, 2003). Enfin l'ozone, bien que moins réactif, a un rôle non négligeable du fait de sa concentration plus élevée.

2.3.1. Formation des radicaux

2.3.1.1. Formation du radical OH

Il existe trois voies de formation principales du radical OH. La première, la plus courante, est issue de réaction entre O_3 et H_2O. Sous l'action du rayonnement solaire à des longueurs d'onde inférieures à 310 nm ($\lambda \leq 310$ nm) O_3 peut se photodissocier de deux façons (Ehhalt, 1994) :

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O^{1D} + O_2 \quad \text{(R I.1)}$$

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O^{3P} + O_2 \quad \text{(R I.2)}$$

Dans le premier cas $OH^\bullet$ pourra être formé :

$$O^{1D} + H_2O \rightarrow 2\,OH^\bullet \quad \text{(R I.3)}$$

Dans le cas de la seconde équation, O_3 sera reformé :

$$O^{3P} + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \quad \text{(R I.4)}$$

Ainsi, avec une molécule d'O_3 on forme deux radicaux OH.

Une autre voie de formation possible d'OH est la photolyse de l'acide nitreux (HONO) à une longueur d'onde $\lambda < 400$ nm (Harris et al., 1982) :

$$HONO \xrightarrow{h\nu} OH^\bullet + NO \quad \text{(R I.5)}$$

Enfin, il existe une troisième voie de formation d'$OH^\bullet$ à partir de la photolyse d'aldéhydes R-CHO, principalement le formaldéhyde. Les aldéhydes sont des composés qui peuvent être émis par plusieurs sources primaires comme le trafic routier mais ces COVO sont également des produits d'oxydation de COV. La photolyse des aldéhydes se fait comme suit (Possanzini et al., 2002) :

$$R - CHO \xrightarrow{h\nu} R + HCO \quad \text{(R I.6)}$$

$$HCO + O_2 \rightarrow CO + HO_2^\bullet \quad \text{(R I.7)}$$

$$HO_2^\bullet + NO \rightarrow OH^\bullet + NO_2 \quad \text{(R I.8)}$$

Les radicaux OH sont donc issus de nombreuses sources différentes et dépendent, de ce fait, de nombreux paramètres. Cette dépendance a pour effet une forte variabilité de la concentration en $OH^\bullet$ aussi bien temporellement que spatialement.

Des variations journalières et saisonières avec des concentrations plus importantes en été ont été observées (Ehhalt, 1999; Bloss et al., 2005; Stone et al., 2012). Spatialement, des variations de la concentration en radicaux OH ont été montrées suivant la latitude avec des concentrations plus élevées au niveau de l'équateur (Crutzen and Zimmermann, 1991; Lawrence and Jockel, 2001). Cependant, une concentration moyenne globale annuelle de 2.10^6 molec.cm^{-3} a été estimée (Atkinson and Arey, 2003). Cette concentration est similaire à la concentration

moyenne déterminée pour des journées d'été sur une latitude comprise entre 40° et 45° (Crutzen and Fishman, 1977).

Les trois sources d'$OH^{\bullet}$ ont un point commun : elles sont toutes initiées par une photolyse. De ce fait, les concentrations d'$OH^{\bullet}$ sont très faibles la nuit. $OH^{\bullet}$ étant très réactif est très vite consommé en réagissant rapidement avec des composés tels que des COV (partie 2.3.3) ou NO_2. N'étant pas reformé la nuit, sa concentration chute jusqu'au lever du jour.

2.3.1.2. Formation du radical NO_3

La formation du radical NO_3 est initiée par la réaction entre NO et O_3 (Atkinson and Arey, 1994):

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad \text{(R I.9)}$$

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3^{\bullet} + O_2 \qquad \text{(R I.10)}$$

Cependant, le NO_3 se photodissocie rapidement de deux façons différentes :

$$NO_3^{\bullet} \xrightarrow{h\nu} NO_2 + O^{3P} \qquad \text{(R I.11)}$$

$$NO_3^{\bullet} \xrightarrow{h\nu} NO + O_2 \qquad \text{(R I.12)}$$

En conséquence son temps de vie en journée n'est que de 5 secondes environ (Atkinson and Arey, 2003). C'est pourquoi son rôle est négligeable dans la chimie atmosphérique pendant la journée. Par contre, la nuit, sans photodissociation, la concentration moyenne du $NO_3^{\bullet}$ peut atteindre 20 ppt (Atkinson and Arey, 2003).

2.3.1.3. Formation de l'O_3

La formation de l'O_3 est principalement due aux COV. En effet, s'il n'y avait aucune émission de COV dans l'atmosphère, le bilan d'O_3 serait nul.

La formation d'O_3 dans la troposphère se fait à partir de la photolyse de NO_2. Celle-ci commence à se produire dès lors que le NO_2 est soumis à des longueurs d'onde de 420 nm et est totalement efficace pour des longueurs d'onde inférieures ou égales à 380 nm.

Ainsi, la photolyse du NO_2 permet la formation de l'O_3 :

$$NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O^{3P} \quad \text{(R I.13)}$$

$$O^{3P} + O_2 \rightarrow O_3 \quad \text{(R I.14)}$$

O_3 peut ensuite réagir avec NO pour reformer du NO_2 :

$$O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(R I.15)}$$

Ainsi, nous avons un bilan nul en O_3. Ce cycle est appelé le cycle de Leighton du nom du scientifique l'ayant proposé en 1961. De jour, lorsque la photolyse du NO_2 peut s'effectuer, un équilibre photo-stationnaire s'établit entre NO et NO_2. Cet équilibre photo-stationnaire est rompu par la présence de COV (**Figure 1-6**) (Camredon and Aumont, 2007).

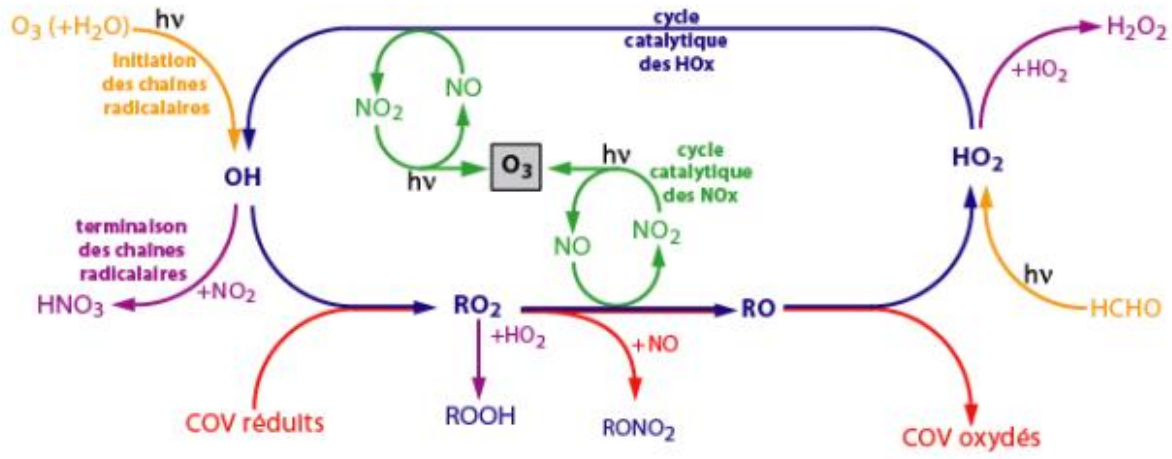


Figure 1-6 : *Cycle catalytique de formation de l'O_3 (Camredon et Aumont, 2007)*

Ce cycle montre que l'oxydation des COV produit un radical HO_2. Ce radical peut remplacer O_3 pour oxyder NO en NO_2 tandis que la photolyse de NO_2 continue à former, indirectement, de l'O_3.

C'est ainsi que le cycle de Leighton se trouve être perturbé et que le bilan en O_3 troposphérique n'est plus nul. En bref, plus un COV a de sites actifs oxydables plus il aura un rôle important dans la formation et l'accumulation d'O_3 troposphérique.

Ce cycle évolue différemment selon si on est en régime saturé en NO_x ou non. En effet, en cas de régime saturé en NO_x, les deux réactions impliquant une consommation d'OH sont :

$$OH^{\bullet} + COV \rightarrow RO_2 \quad \text{(R I.16)}$$

$$OH^{\bullet} + NO_2 \rightarrow HNO_3 \quad \text{(R I.17)}$$

Ces deux réactions sont en compétition. Ainsi, le rapport des vitesses α vaudrait :

$$\alpha = \frac{k_1\,[COV]}{k_2\,[NO_2]} \qquad \text{(Eq I.14)}$$

La formation d'O_3 serait donc liée à une augmentation de α ce qui équivaudrait à une réduction de la concentration en NO_2 et/ou à une augmentation de la concentration en COV. En effet, plus α est grand plus la réaction de $OH^\bullet$ avec les COV est favorisée par rapport à la réaction d'OH avec NO_2. Inversement, une diminution de α signifierait une importance accrue de la réaction d'$OH^\bullet$ avec NO_2. Cette réaction étant une réaction de terminaison du cycle (aucun radical n'est formé) plus cette réaction est avantagée moins l'O_3 est formé.

Dans le cas d'un régime limité en NO_x, l'importance se fait du côté des radicaux peroxyl HO_2. En effet, les deux réactions impliquant une consommation de $HO_2^\bullet$ sont :

$$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \text{(R I.18)}$$

$$HO_2^\bullet + NO \rightarrow OH^\bullet + NO_2 \qquad \text{(R I.19)}$$

Ces deux réactions étant en compétition, le rapport des vitesses α_2 vaudrait :

$$\alpha_2 = \frac{k_3[HO_2^\bullet]}{k_4[NO]} \qquad \text{(Eq I.15)}$$

Ainsi, plus α_2 est grand et plus la réaction de terminaison du cycle est favorisée (formation de H_2O_2) et donc moins d'O_3 est produite. Une augmentation de la concentration en HO_2 par rapport à la concentration en NO serait due à une augmentation de la concentration en COV. Ainsi, le rapport $\frac{COV}{NO_x}$ joue un rôle important aussi bien en régime saturé en NO_x qu'en régime limité en NO_x. En régime saturé en NO_x une augmentation de ce rapport aurait pour effet une augmentation de la formation d'O_3 tandis qu'en régime limité en NO_x une augmentation de ce rapport aurait pour effet une diminution de la formation d'O_3. Ces observations permettent

d'établir une isoplèthe de la concentration d'O_3 en fonction de ces deux paramètres (**Figure 1-7**).

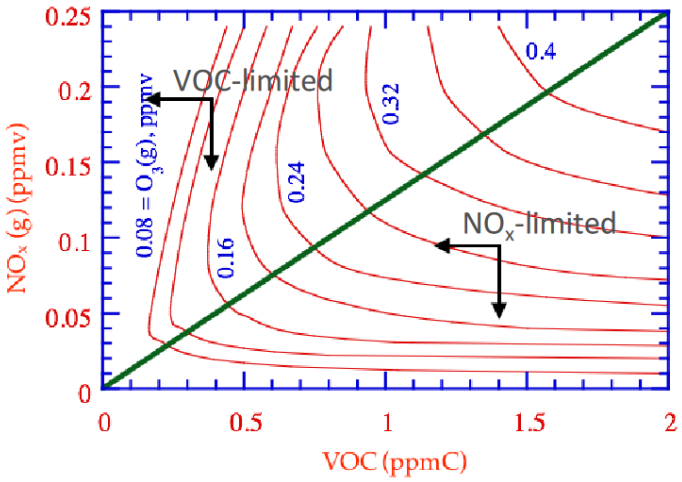


Figure 1-7 : *Diagramme isoplèthe de la concentration en O_3 en fonction de la concentration en NO_x et COV (Jin et al., 2018)*

2.3.2. Temps de vie des COV dans l'atmosphère

Les composés dans l'atmosphère réagissent différemment face à ces trois radicaux selon leur réactivité ainsi que selon la température ambiante, conditionnant ainsi leur temps de vie dans l'atmosphère.

Ce temps de vie est communément noté τ et correspond au temps nécessaire pour que $(1 - \frac{1}{e})$ de la quantité du composé ait réagi avec le réactif ce qui correspond à 36,8 % de la quantité initiale du composé. Les réactions d'oxydation des COV dans l'atmosphère se font avec un COV pour un oxydant et sont donc des réactions d'ordre 2 se caractérisant de la forme suivante :

$$[COV] + [oxydant] \rightarrow [COVO] \qquad \text{(R I.20)}$$

La concentration en COV en résultant au cours du temps est alors la différence entre sa production et sa consommation. Soit :

$$\frac{d(COV_i)}{dt} = P_i - L_i[COV_i] \qquad \text{(Eq I.16)}$$

Où P_i est le paramètre de production du COV_i et L_i le paramètre de consommation du COV_i. En considérant ces deux paramètres comme constants au cours du temps l'évolution de la concentration du COV_i au cours du temps s'écrit :

$$[X_i](t) = \left([X_i]_0 - \frac{P_i}{L_i}\right) e^{-tL_i} + \frac{P_i}{L_i} \quad \text{(Eq I.17)}$$

On peut ainsi tirer de cette équation :

$$\tau_i = \frac{1}{L_i} \quad \text{(Eq I.18)}$$

Dans le cas de la chimie atmosphérique, la consommation d'un COV se fait par des réactions d'oxydation via plusieurs oxydants. Ici, L_i est donc la somme des réactions d'oxydation consommant le COV_i et s'écrit :

$$\tau = \frac{1}{k_{COV,ox\,1} \times [ox\,1] + k_{COV,ox\,2} \times [ox\,2] + \cdots + k_{COV,ox\,n} \times [ox\,n]} \quad \text{(Eq I.19)}$$

Il est ainsi possible de connaître le temps de vie de différents composés selon l'oxydant utilisé et sa concentration (**Tableau 1-3**). Les concentrations utilisées sont de 2.10^6 molec.cm^{-3} pour OH$^\bullet$ correspondant à la concentration moyenne en journée en été pour les régions du globe situées à une latitude comprise entre 40° et 45°, 20 ppt soit $4{,}92.10^8$ molec.cm^{-3} pour NO_3 (Atkinson and Arey, 2003) qui est la concentration maximale estimée en NO_3 et $7{,}53.10^{11}$ molec.cm^{-3} pour O_3 qui est la moyenne journalière calculée sur Marseille entre octobre 2017 et octobre 2018 d'après les données disponibles sur le site d'AtmoSud. Les constantes correspondent aux conditions standards de température et de pression (298 K et 1013 hPa).

La quasi-totalité des espèces présentent dans ce tableau réagissent plus rapidement avec OH$^\bullet$ qu'avec les autres oxydants. Une exception notable concerne les terpénoïdes (isoprène et α-pinène dans le cas de ce tableau) qui réagissent plus rapidement avec $NO_3^\bullet$ qu'avec OH$^\bullet$ impliquant donc une déplétion plus rapide de ces composés la nuit.

Les alcanes ne réagissent pas avec l'O_3. Cette observation s'explique par le fait que l'ozonolyse s'effectue via l'attaque d'une double liaison par l'O_3. Ainsi, dans le cas des alcanes, l'O_3 n'a aucun point d'attaque pour initier la réaction.

Enfin, les alcènes sont très réactifs et ont une durée de vie de quelques heures avec OH$^\bullet$. Dans le cas de mesures éloignées des sources d'émission, il est donc important de prendre en compte l'impact de la photochimie sur les mesures. Entre l'émission et la mesure de ces composés réactifs il peut y avoir une perte par photochimie de ces composés.

Tableau 1-3 : *temps de vie de différents COV dans l'atmosphère en fonction de l'oxydant*

		Temps de vie selon l'oxydant		
		OH[a]	**O_3**	**NO_3**[a]
alcanes	**éthane**	48,1 j [g]	/	12,9 ans [g]
	propane	10,6 j [e]	/	1,8 an [g]
	n-butane	5,4 j [e]	/	2,8 ans [g]
	isobutane	5 j [e]	/	1,3 an [n]
	2,2-dimethylbutane	5,2 j [e]	/	/
	isopentane	3,2 j [e]	/	301,4 j [m]
	n-undécane	11,3 h [e]	/	/
	n-dodécane	10,5 h [e]	/	/
alcènes	**éthylène**	1,4 j [b]	9,7 j [g]	224,6 j [g]
	propène	5,3 h [c]	1,5 j [h]	5 j [g]
	isopropylène	2,7 h [b]	1,4 j [h]	1,7 h [n]
	Isoprène	1,4 h [b]	1,2 j [p]	50 min [n]
alcynes	**acétylène**	1,3 j [d]	4,2 ans [g]	1,3 an [g]
aromatiques	**benzène**	9 j [b]	600,7 ans [k]	4,3 ans [n]
	toluène	1,9 j [b]	280,7 ans [k]	1,9 an [n]
	éthylbenzène	1,5 j [b]	/	82,4 j [n]
	m-xylene	5,7 h [b]	49,7 ans [i]	202,6 j [n]
	p-xylene	9,1 h [b]	105,3 ans [j]	103,8 j [n]
	isopropylbenzène	1,8 j [f]	/	/
monoterpènes	**α-pinène**	2,6 h [b]	3,4 h [p]	5,5 min [n]
Aldéhydes Cétones	**formaldéhyde** (photolyse en 5h)	1,2 j [g]	/	/
	acétaldéhyde	8,6 h [b]	7,0 ans [l]	35 j [p]
	acétone	50 j [b]	/	4,3 ans [g]

(a) : OH et NO_3 n'étant effectifs uniquement de jour et de nuit respectivement, pour la colonne de OH et la colonne de NO_3 une journée correspond à 12h. Pour la colonne d'O_3 une journée correspond à 24h.

(b) : (Atkinson, 1986)
(c) : (Atkinson et al., 1990)
(d) : (Atkinson et al., 1992)
(e) : (Atkinson, 2003)
(f) : (Ohta, 1984)
(g) : (Atkinson, 2000)
(h) : (Wegener et al., 2007)
(i) : (Toby et al., 1985)
(j) : (Pate et al., 1976)
(k) : (Neeb and Moortgat, 1999)
(l) : (Stewart et al., 2013)
(m) : (Atkinson et al., 1981)
(n) : (Aschmann, 1995)
(o) : (Atkinson, 1991)
(p) : (Atkinson et al., 1984)

2.3.3. Réactions dans l'atmosphère des COV

Comme présenté précédemment, il existe trois oxydants majoritaires pouvant réagir avec les COV. $OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$ et O_3. Chacune de ces réactions ayant ses particularités elles seront toutes brièvement expliquées.

Réaction avec OH

Un COV étant attaqué par $OH^{\bullet}$ se verra arracher un hydrogène suivant :

$$R - CH_3 + OH^{\bullet} \rightarrow R - CH_2^{\bullet} + H_2O \qquad \text{(R I.20)}$$

Ce radical ainsi formé va réagir avec le dioxygène ambiant :

$$R - CH_2^{\bullet} + O_2 + M \rightarrow R - CH_2O_2^{\bullet} + M \qquad \text{(R I.21)}$$

$$R - CH_2O_2^{\bullet} + NO \rightarrow R - CH_2O^{\bullet} + NO_2 \qquad \text{(R I.22)}$$

$$R - CH_2O^{\bullet} + O_2 \rightarrow R - CHO + HO_2^{\bullet} \qquad \text{(R I.23)}$$

R-CHO est donc un COVO. Cette chimie a un impact sur le processus de formation de l'O_3 troposphérique (cf partie 2.3.1).

Réaction avec NO_3

A l'instar d'$OH^{\bullet}$, $NO_3^{\bullet}$ peut aussi s'attaquer à un COV par arrachement d'un hydrogène suivant :

$$R - CH_3 + NO_3^{\bullet} \rightarrow R - CH_2^{\bullet} + HNO_3 \qquad \text{(R I.24)}$$

Ce radical ainsi formé va ensuite subir les mêmes réactions que dans le cas d'une réaction avec OH. Ses réactions suivantes sont donc les réactions R I.21, R I.22 et R I.23.

Dans le cas de composés insaturés tels que les alcènes, $NO_3^{\bullet}$ peut réagir différemment. En effet, ce dernier peut se lier au composé suivant :

$$R_1HC = CHR_2 + NO_3^{\bullet} \rightarrow R_1HC^{\bullet} - CONO_2HR_2 \qquad \text{(R I.25)}$$

Ce radical réagit avec le dioxygène ambiant :

$$R_1HC^{\bullet} - CONO_2HR_2 + O_2 + M \rightarrow R_1HCO_2^{\bullet} - CONO_2HR_2 + M \qquad \text{(R I.26)}$$

$$R_1HCO_2^{\bullet} - CONO_2HR_2 + NO \rightarrow R_1HCO^{\bullet} - CONO_2HR_2 + NO_2 \qquad \text{(R I.27)}$$

$$R_1HCO^{\bullet} - CONO_2HR_2 + O_2 \rightarrow R_1CO - CONO_2HR_2 + HO_2^{\bullet} \qquad \text{(R I.28)}$$

Réaction avec O_3

Dans le cas de l'O_3, ce dernier ne réagit qu'avec des composés insaturés qui sont nécessaires à l'initiation de sa chimie. Ici, un exemple est donné avec l'éthylène :

$$CH_2 = CH_2 + O_3 \rightarrow CH_2(O_3) - CH_2^{\bullet} \quad \text{(R I.29)}$$

Ce radical va ensuite se décomposer :

$$CH_2(O_3) - CH_2^{\bullet} \rightarrow CH_2O_2^{\bullet} + HCHO \quad \text{(R I.30)}$$

Le radical nouvellement formé est ce qu'on appelle un radical de Criegee. Il existe de nombreuses voies possibles pour ce nouveau radical. Les deux majoritaires sont :

$$(CH_2O_2^{\bullet})^* + M \rightarrow CH_2O_2^{\bullet} + M \quad \text{(R I.31)}$$

$$(CH_2O_2^{\bullet})^* \rightarrow CO + H_2O \quad \text{(R I.32)}$$

Dans le premier cas le radical de Criegee devient « stable » tandis que dans le second cas il se décompose.

2.4.Le dépôt

Le dépôt des COV n'est pas très renseigné. Il y a cependant quelques remarques pouvant être faîtes. Concernant le dépôt humide, aussi appelé lessivage, il concerne surtout les COVO qui, du fait de leur polarité, sont des composés hydrophiles et s'adsorberont facilement sur les gouttelettes d'eau.

Pour le dépôt sec, il concerne principalement les COV ayant une masse molaire importante. Ces derniers s'adsorbent plus facilement sur des particules ou des surfaces du fait de leur volatilité plus faible.

2.5.Impact des COV

Une fois dans l'atmosphère les COV ont des impacts directs ou indirects sur la santé et sur le climat.

2.5.1. Impacts atmosphériques

2.5.1.1. Formation de l'O_3

Des détails sur l'impact des COV dans la formation de l'O_3 ont été apportés dans la partie 2.3.1. Cependant, les différentes familles de COV n'ont pas toutes le même impact sur la formation d'O_3. Le **Tableau 1-4** donne ainsi l'exemple de différents potentiels de formation d'O_3 pour quelques composés. Ce tableau présente à la fois le Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (PCOP) ainsi que le Maximum Incremental Reactivity (MIR).

Le PCOP a été développé par Derwent et son équipe (Derwent et al., 1998) afin de classer de façon relative la participation effective des COV à la formation d'O_3. Le PCOP indique la modification de la production d'O_3 suite à une variation quantitative du COV étudié par rapport à une situation de référence. La différence de production en O_3 est attribuée au COV en question et le PCOP est alors le rapport de cette production avec celle du composé de référence considéré comme ayant une valeur de 100 :

$$PCOP_i = 100 \times \frac{I_{COV_i}}{I_{éthylène}} \qquad \text{(Eq I.20)}$$

Où I_{COV_i} est l'incrément d'O_3 dû au COV_i, $I_{éthylène}$ l'incrément d'O_3 dû à l'éthylène et $PCOP_i$ le PCOP du COV_i

Concernant le MIR, il a été développé par Carter (Carter, 1994) et repose sur un large panel de scénarios de pollution afin que les conditions favorables à la formation maximale en O_3 par les COV soit observée. A l'inverse du PCOP, le MIR n'utilise pas un composé de référence mais un mélange de gaz organique réactif (ROG en anglais pour Reactive Organic Gases). La méthode MIR consiste à observer l'incrément d'O_3 se produisant en ajoutant une petite quantité du COV étudié par rapport à la situation de référence avec le ROG. Ainsi, le MIR se calcule comme suit :

$$MIR = \frac{Quantité\ d'O_3\ formée}{Quantité\ de\ COV\ ajoutée} \qquad \text{(Eq I.21)}$$

Une récente mise à jour des valeurs du MIR a été effectuée pour correspondre davantage aux conditions actuelles (année 2010) de la pollution atmosphérique différentes de celles de l'époque (année 1988) utilisées initialement (Venecek et al., 2018).

Selon le **Tableau 1-4** les espèces au plus haut taux de formation d'O_3 sont les alcènes, les TEX (toluène, ethylbenzène et xylènes), les terpènoïdes et les aldéhydes. Ces espèces sont également les espèces les plus réactives que ce soit par voie photochimique que par voie photolytique (cas du formaldéhyde).

Tableau 1-4 : *capacité à former de l'O_3 de quelques composés*

		Capacité de former de l'O_3	
		PCOP [(a)]	**MIR** [(b)] **($gmO_3/gmVOC$)**
alcanes	**éthane**	35,9	0,26
	propane	10	0,46
	n-butane	17,4	1,08
	isobutane	28,4	1,17
	2,2-dimethylbutane	33,6	1,11
	isopentane	22,9	1,36
	n-undécane	36,3	0,55
	n-dodécane	34,7	0,5
alcènes	**éthène**	100	8,76
	propène	111,6	11,37
	isopropylène	64,1	/
	isoprène	107,5	10,28
alcynes	**éthyne**	8,5	1,23
aromatiques	**benzène**	13,9	0,69
	toluène	51	3,88
	éthylbenzène	54,3	2,93
	m-xylene	95,1	9,52
	p-xylene	83,6	5,69
	isopropylbenzène	39,4	2,43
monoterpènes	**a-pinène**	65,4	4,38
Aldéhydes Cétones	**formaldéhyde** (photolyse en 5h)	47	9,24
	acétaldéhyde	58,9	6,34
	acétone	7	0,35

(a) *: Moyenne Européenne à partir des valeurs de* (Derwent et al., 1998; Saunders et al., 2003; Derwent et al., 2007; Jenkin et al., 2017).

(b) *:* (Carter, 1994)

2.5.1.2. Formation d'AOS

En plus de pouvoir former de l'O_3, l'oxydation des COV est connue comme pouvant être une source d'AOS (Kroll and Seinfeld, 2008). Cependant, de nombreux facteurs impactent la capacité des COV à former des AOS. Par exemple, le potentiel de formation d'AOS d'un COV varie suivant si la réaction est initiée par OH, NO_3 ou O_3. Dans certains cas, les terpènes sont émis par des sources aussi bien biogéniques qu'anthropiques et peuvent présenter des concentrations plus importantes la nuit que le jour (Panopoulou et al., 2020; Mermet et al., 2021). Ainsi, ces dernières années de nombreuses études se sont intéressées à la formation d'aérosols à partir de terpènes et de NO_3 (Berkemeier et al., 2020; Day et al., 2022; Draper et al., 2019; DeVault et al., 2022).

De plus, cette formation d'AOS semble être dépendante de la concentration en NO_x comme le montrent certaines études (Ng et al., 2007a; Liu et al., 2022). Ainsi, pour les HCNM lourds (C >10) le rendement en aérosol semble diminuer avec une augmentation de la quantité de NO_x dans le cas d'un système limité en NO_x alors qu'il semble augmenter avec une augmentation de la quantité de NO_x dans le cas d'un système saturé en NO_x. L'inverse est observé pour des composés légers (Camredon et al., 2007; Ng et al., 2007a).

En résumé, le rendement en aérosol dépend grandement des conditions dans lesquelles se trouve la masse d'air. Le **Tableau 1-5** regroupe le rendement en AOS de quelques HCNM. L'oxydant utilisé pour toutes ces réactions est OH mais son précurseur peut varier. Pour tous les résultats résumés dans le tableau les expériences se sont déroulées sous une humidité relative inférieure à 10 %.

Ce rendement est calculé suivant l'équation d'Odum (Odum et al., 1996) :

$$Y = \frac{\Delta M_0}{\Delta COV} \qquad \text{(Eq I.22)}$$

Où ΔM_0 est la masse d'aérosol formé (en $\mu g.m^{-3}$) et ΔCOV est la masse de COV ayant réagi (en $\mu g.m^{-3}$).

Face aux nombreuses variables à prendre en compte et dans un souci d'homogénéisation, le potentiel de formation de l'AOS (SOAP en anglais pour Secondary Organic Aerosol Potential) a été déterminé pour une centaine de COV à partir d'un COV de référence, le toluène (Derwent et al., 2010).

Tableau 1-5 : *rendement en AOS d'une sélection d'HCNM*

	Rendement AOS Y (en %)		
	Précurseur d'OH		
	H_2O_2	**HONO**	**CH_3ONO**
Benzène	36,9 (a)	28,1 (a)	/
Toluène	30,3 (a)	10,7 (a)	/
Isoprène	/	4,4 (b)	5,4 (b)
m-xylène	36,3 (a)	6,4 (a)	/
α-pinène	28,8 (d)	13,2 (d)	22,2 (d)
n-undécane	/	/	27 (c)
n-dodécane	/	/	35 (c)

(a) : (Ng et al., 2007b), *la valeur présentée est la moyenne de 4 expériences pour le toluène et le m-xylène.*

(b) : (Chan et al., 2010). *Moyenne de 4 expériences pour CH_3ONO comme précurseur.*

(c) : (Lim and Ziemann, 2009)

(d) : (Eddingsaas et al., 2012)*(moyenne de 7 expériences pour H_2O_2, 3 expériences pour HONO et 4 expériences pour CH_3ONO).*

2.5.2. Impact sanitaire des COV

Certains COV ont un effet néfaste avéré sur la santé. Ainsi, des composés tels que le benzène, le formaldéhyde ou encore le 1,3-butadiène ont été classés comme cancérigène avérés pour l'homme (groupe 1) par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) et d'autres comme l'acétaldéhyde, l'isoprène ou encore l'éthylbenzène sont classés comme probablement cancérigènes (groupes 2A et 2B).

En raison de leur danger, les composés les plus toxiques pour l'homme tel que le benzène sont soumis à une réglementation. Dans le cas du benzène, ce dernier est soumis à une concentration seuil de 5 $\mu g.m^{-3}$ en concentration annuelle en France suivant le décret n°2010-1250 qui transpose la directive 2008/50/CE.

Certains COV tel que le toluène sont classés dans le groupe 3 du CIRC signifiant qu'un manque d'information empêche de les classer comme cancérigènes ou non. Cependant, dans le cas du toluène et des xylènes, ces composés sont des irritants cutanés et affectent le système nerveux central provoquant des troubles de la mémoire, des insomnies voire des troubles de la personnalité.

Les COV ont également un impact sanitaire indirect du fait de leur rôle dans la formation d'O_3. En effet, l'O_3 est connu pour être un gaz agressif irritant provoquant des toux, des essoufflements et des migraines.

De même, les AOS ont également un impact sur la santé en atteignant, dans le cas des plus petites particules, les alvéoles pulmonaires et pouvant ainsi pénétrer dans la circulation sanguine. Ces derniers sont formés en majorité par les Composés Organiques à Volatilité

Intermédiaire (COV-I) (Akherati et al., 2019; Huang et al., 2021) ainsi que par les TEX (Derwent et al., 2010).

2.5.3. Impacts sur le climat

Du fait qu'ils soient des précurseurs de l'O_3 et des AOS les COV ont des effets sur le climat en raison de l'effet radiatif qu'ont ces polluants secondaires. A l'échelle globale les COV biogéniques étant grandement majoritaires (Guenther et al., 1995, 2012; Sindelarova et al., 2014), ce sont l'impact de ces composés sur le climat ainsi que l'impact du changement climatique sur ces composés qui sont majoritairement étudiés. De par leurs réactivités, une augmentation des émissions de ces composés impacte fortement les concentrations en O_3 et AOS (Liu et al., 2019).

Les émissions de COV entraine une accumulation d'O_3 troposphérique qui, en plus d'être un gaz à effet de serre, altère les feuilles des plantes et entraine une photosynthèse moins efficace (Krupa and Manning, 1988; Collins et al., 2010) et donc une captation du CO_2 elle aussi moins efficace et finalement un impact positif sur le forçage radiatif. Cet impact positif entraine donc un réchauffement global qui lui-même entraine une émission de COV biogénique plus importante (Liu et al., 2019). Cependant, une augmentation de la concentration en CO_2 provoque une variation des émissions en COV que ce soit par les concentrations émises par les plantes ou les proportions émises des différents types de COV biogéniques. Cette variation des émissions en COV ne se traduisant pas toujours par une augmentation (Constable et al., 1999; Lathiere et al., 2006). Aussi, le changement climatique va entrainer des changements sur les types de plantes présentes dans certaines zones géographiques et donc le profil des émissions biogéniques sur ces zones. Globalement, les études s'accordent sur une augmentation de COV biogénique dues au changement climatique(Valolahti et al., 2015; Yáñez-Serrano et al., 2020 et ses références). Cependant, en prenant en compte des paramètres tels qu'une augmentation de CO_2 ou un changement dans le type de plantes en plus d'une augmentation de la température, les émissions en COV biogéniques augmenteraient moins qu'en ne prenant compte que de la température mettant en avant la complexité des émissions de COV biogéniques et de leur impact respectif sur le climat (Constable et al., 1999; Yáñez-Serrano et al., 2020 et ses références).

3. Le bassin méditerranéen

3.1.Présentation du bassin méditerranéen

3.1.1. Contexte géographique

La mer méditerranée est une mer semi-fermée. Son unique ouverture à un océan est au niveau du détroit de Gibraltar ayant une largeur minimale de 14,4 km entre l'Espagne et le Maroc limitant l'impact des grands courants d'eau froide de l'océan Atlantique et, de ce fait, les marées. Elle s'étend du détroit de Gibraltar à l'ouest aux Dardanelles et au canal de Suez à l'est pour une superficie d'environ $2{,}5.10^7$ km^2 et a une profondeur moyenne de 1500 m avec un maximum de 5150 m au niveau de la mer Ionienne.

La mer méditerranée est en réalité séparée en deux bassins par l'Organisation Hydrographique Internationale (OHI) délimités comme sur la **Figure 1-8**. Elle est partagée entre 23 Etats riverains s'étendant sur l'Europe, l'Afrique et l'Asie.

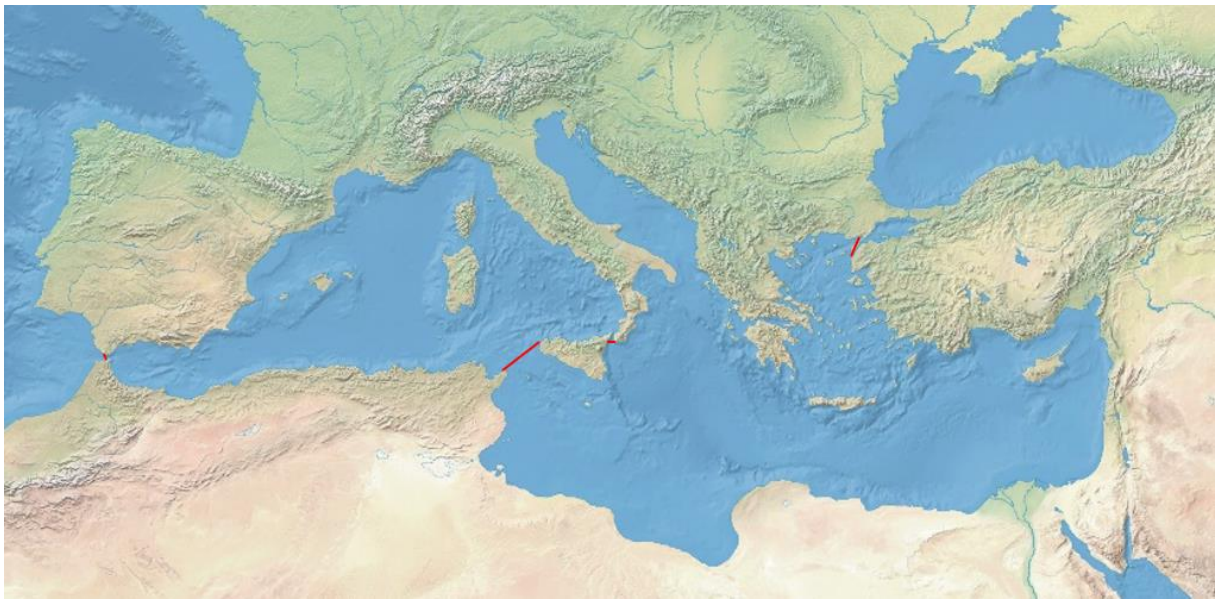


Figure 1-8 : *La mer méditerranée et ses deux bassins*

Cette mer est un axe économique et maritime considéré comme l'un des plus importants au monde. Le pourtour du bassin méditerranéen est riche en reliefs qui limitent la circulation atmosphérique dans les basses couches de la troposphère.

3.1.2. Contexte météorologique et climatique

Le climat méditerranéen est caractérisé par des étés chauds et secs provoquant de nombreux feux de forêt chaque année dans des pays comme l'Espagne, l'Italie ou la Grèce. Les hivers sont, au contraire, humides et doux. Le climat méditerranéen est la compétition de deux climats distincts. Dans la partie nord du bassin méditerranéen domine un climat maritime des côtes ouest tandis que dans la partie sud du bassin un climat désertique subtropicale y est présent (Lionello et al., 2006). De plus, le bassin est exposé à la mousson venant du sud de l'Asie l'été et à un fort système anticyclonique venant de Sibérie en hiver (Lionello et al., 2006). Les précipitations sont rares mais intenses ce qui entraine des phénomènes de crues et d'inondations assez fréquents.

Cette région est, de par son ensoleillement important tout au long de l'année, soumise à une forte photochimie atmosphérique. L'air chaud et sec de l'été couplé aux nombreux reliefs rendant difficile la circulation atmosphérique font du bassin une région très exposée à la pollution atmosphérique.

Cette exposition est d'autant plus accrue qu'il existe de nombreuses sources de polluants dans cette région. En effet, peuvent être citées :

- Les émissions anthropiques dues à la pression humaine dans les zones peuplées ainsi que les activités industrielles (Salameh et al., 2018; Im and Kanakidou, 2012).
- Les émissions biogéniques (Kalogridis et al., 2016; Debevec et al., 2018) ainsi que les feux de biomasse d'origine naturelle (Bougiatioti et al., 2014) ou anthropique (Sánchez de la Campa et al., 2018).
- Le transport de poussières désertiques du désert du Sahara jusqu'au bassin méditerranéen (Renard et al., 2018). Cette source est d'ailleurs la source majoritaire d'aérosols en méditerranée hormis en cas de forte pollution anthropique ou de feu de forêt (Salvador et al., 2014; Denjean et al., 2016).
- L'émission d'aérosols d'origine marine (Claeys et al., 2017).
- Le transport de polluants à longue durée de vie (Ricaud et al., 2014).

La pollution du bassin méditerranéen est un sujet bien pris au sérieux de par l'impact sanitaire qu'a cette pollution dans une région où la population est dense et continue de croître, mais également en raison de la richesse florale dont dispose cette région. En effet, on retrouve sur le bassin méditerranéen, soit 1,6 % de la surface du globe, 10 % des espèces végétales dîtes

supérieures et même 20 % de la richesse floristique totale (Médail and Quézel, 2003). La biodiversité méditerranéenne est l'une des plus sensibles au changement climatique (Newbold et al., 2020). Ce bassin est également l'un des « hot spots » du réchauffement climatique.

3.1.3. Hot spot du réchauffement climatique

Certains modèles comme le modèle PRECIS (Providing Regional Climate for Impact Studies) prévoient un réchauffement ainsi qu'une baisse des précipitations plus marqué sur le bassin méditerranéen qu'en moyenne dans le monde (Lelieveld et al., 2012, 2014). Certains modèles prévoient ainsi une augmentation de 5°C à 7°C des températures estivales d'ici la fin du 21ème siècle. Une augmentation de 10°C pourrait même être observée dans certaines villes (Lelieveld et al., 2014). Concernant la baisse des précipitations en méditerranée, les modèles s'accordent à dire qu'elle est dépendante de l'intensité du réchauffement climatique. Ainsi, dans le cas d'un réchauffement climatique limité à 2°C une diminution des précipitations dans le bassin méditerranéen de l'ordre de 10 à 15 % serait observée alors que dans le cas extrême d'un réchauffement climatique de 4°C elle serait de l'ordre de 30 % (IPCC, 2021) (**Figure 1-9**).

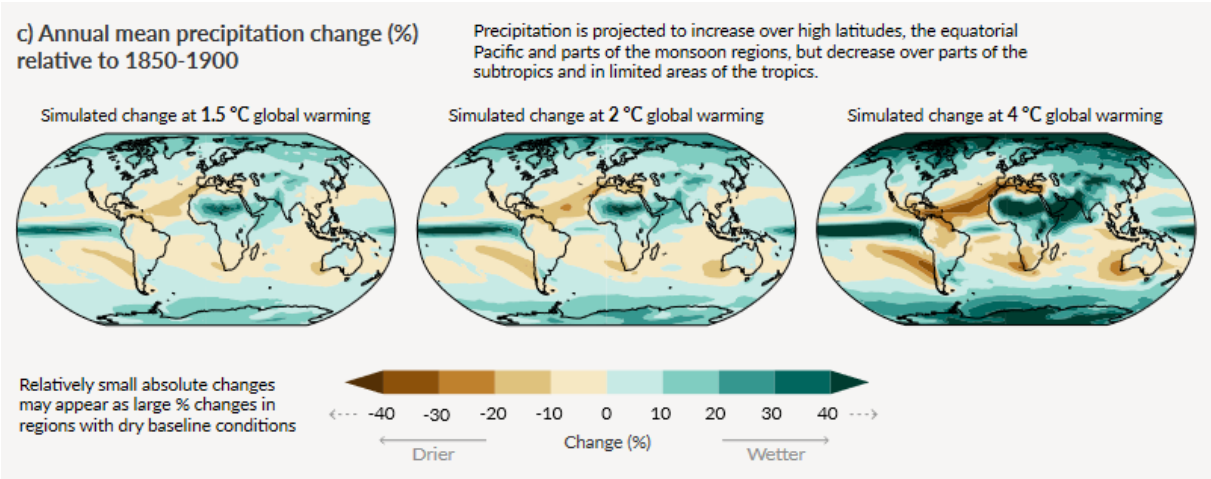


Figure 1-9 : *Variation des précipitations annuelles en fonction de l'intensité du réchauffement climatique. Les précipitations annuelles de références sont celles relatives à la période 1850-1900 (IPCC, 2021)*

Un phénomène en lien avec la diminution des précipitations prédite par les modèles est la diminution du ruissellement. Plus de 90 % des modèles retenus par le Groupe d'experts Intergouvernementale sur l'Evolution du Climat (GIEC) sont en accord concernant une réduction de 20 à 40 % du ruissellement sur tout le bassin méditerranéen (**Figure 1-10**) (GIEC, 2007). Une baisse du ruissellement pourrait, au premier abord, ne pas être une mauvaise chose puisque cette baisse permettrait de limiter l'érosion des sols. Cependant, cette diminution du

ruissellement résulte de l'appauvrissement en eau que pourrait subir cette région et aurait des répercussions sur l'économie locale (GIEC, 2007).

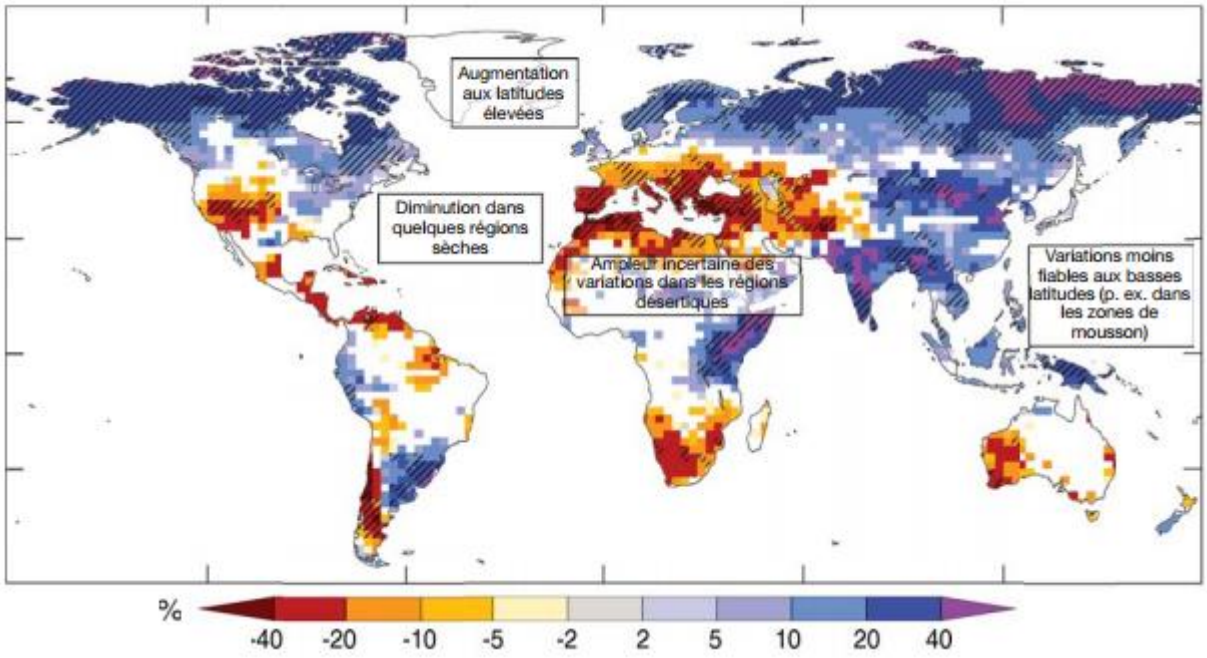


Figure 1-10 : *Variations du ruissellement d'ici la fin du XXIème siècle selon 12 modèles. Les zones hachurées correspondent aux zones où plus de 90 % des modèles sont en accord (GIEC, 2007)*

En résumé, le bassin méditerranéen est l'une des régions qui sera le plus affectée par le réchauffement climatique. Ce changement dans le climat entrainera des étés plus chauds et plus secs (Lionello and Scarascia, 2018, 2020). Le climat méditerranéen offre d'ores et déjà des étés avec un fort taux d'ensoleillement et la photochimie dans le bassin méditerranéen y est intense (Jansa et al., 2017). Il est déjà bien connu que les périodes sèches et ensoleillées favorisent les concentrations élevées en aérosols (Pey et al., 2013b; Mallet et al., 2019; Stavroulas et al., 2019) dont il a été montré de plus grandes concentrations sur le bassin méditerranéen qu'en Europe (Nabat et al., 2020) mais ont également un impact sur les émissions de polluants biogéniques également impactées par les émissions de divers polluants anthropiques (Wright et al., 2018). De plus, les températures estivales dépassent déjà couramment les 30°C en journée. Si ces températures augmentent se pose la question de l'habitabilité du bassin méditerranéen, les conditions climatiques ainsi que les concentrations en polluants seront-elles toujours viables pour la vie humaine (Mora et al., 2017; Lange, 2019) ? Ainsi, un lien fort existe sur le bassin méditerranéen entre la formation photochimique d'O_3 et la formation/transformation d'aérosols et le réchauffement climatique et une augmentation de l'un entraine une augmentation de l'autre et vice-versa (Monks et al., 2009).

3.2.Etude en région méditerranéenne : projet ChArMEx

En raison de l'effet important du réchauffement climatique sur le bassin méditerranéen, un projet portant sur tout le bassin a été mis en place. Ce projet, ChArMEx (Chemistry Aerosol Mediterranean Experiment), a pour but d'évaluer l'environnement atmosphérique actuel et futur de tout le pourtour du bassin méditerranéen.

Le projet ChArMEx vise à améliorer nos connaissances concernant l'état actuel de l'environnement atmosphérique méditerranéen au travers de plusieurs questionnements (ChArMEx) :

- Quel est le bilan régional en O_3 troposphérique ?
- Quel est le bilan régional en composés secondaires aussi bien gazeux que particulaires, organiques et inorganiques ?
- Quelle est la quantité d'éléments clefs se solubilisant pouvant limiter ou contaminer la chaine trophique marine ?
- Quelles sont les contributions respectives des sources naturelles et anthropiques pour les espèces d'intérêt sur les précédentes questions ?

Ce projet vise à répondre à quatre autres questions concernant l'impact de cette pollution atmosphérique :

- Quels sont les impacts du forçage radiatif des espèces particulaires et gazeuses ?
- Quel est l'impact sur la qualité de l'air particulaire et gazeux du transport à longue distance et des échanges verticaux en méditerranée ?
- Quel est l'impact sur la bio-géochimie marine du dépôt atmosphérique et des perturbations des radiations solaires de surface ?
- Quels sont les impacts de la qualité de l'air actuelle et future sur la santé humaine ?

Afin de répondre à ces nombreuses questions, plusieurs études ont été faîtes sur tout le pourtour du bassin dans des zones à forte activité anthropique ainsi que dans des zones à forte activité biogénique. Le **Tableau 1-6** énumère quelques-unes de ces études ainsi que quelques études complémentaires au projet ChArMEx.

Tableau 1-6 : *Quelques études sur le bassin méditerranéen*

	Etudes liées au projet ChArMEx		
Type de résultats	*Equipe et année*	*Composés visés*	*Lieu d'étude*
Mesures	(Arndt et al., 2017)	Aérosols	Corse
Modélisation	(Cholakian et al., 2018)	Aérosols	Corse et Mallorque
Modélisation	(Chrit et al., 2018)	Sources d'aérosols	Bassin ouest
Mesures	(Claeys et al., 2017)	Aérosols marins	Corse
Mesures	(Debevec et al., 2018)	COV biogéniques	Chypre
Mesures	(Debevec et al., 2021)	COV	Bassin méditerranéen et Europe
Mesures	(Denjean et al., 2016)	Poussière minérale	Bassin ouest
Mesures	(Michoud et al., 2017)	Carbone organique	Corse
Mesures	(Renard et al., 2018)	Poussières désertiques	Bassin ouest
Modélisation	(Ricaud et al., 2014)	Transport longue-distance	Bassin méditerranéen
Mesures	(Salameh et al., 2015)	NMHC	Beyrouth, Liban
Mesures	(Salameh et al., 2016)	NMHC	Beyrouth, Liban
Mesures	(Salameh et al., 2017)	NMHC	Beyrouth, Liban
Mesures	(Panopoulou et al., 2018)	NMHC	Athènes, Grèce
Mesures	(Thera et al., 2019)	COV	Istanbul, Turquie
	Etudes complémentaires au projet ChArMEx		
Type de résultats	*Equipe et année*	*Composés visés*	*Lieu d'étude*
Mesures	(Minguillón et al., 2015)	Aérosols	Barcelone
Mesures	(Salameh et al., 2018)	$PM_{2.5}$	Marseille
Mesures	(Salvador et al., 2014)	Poussières Africaines	Bassin ouest
Mesures	(Schembari et al., 2014)	PM_{10}	Bassin ouest

3.3.Présentation de Marseille

Marseille, située au sud-est de la France et donc sur le bassin méditerranéen, surnommée la ville aux milles villages, est une des plus importantes agglomérations françaises (**Figure 1-11**). Le recensement de 2015 faisait état de 861 635 habitants ce qui en fait la deuxième plus grande commune de France derrière Paris tandis que son agglomération comprenait 1 752 398 habitants soit la troisième plus grande agglomération derrière les agglomérations Parisiennes et Lyonnaises.

Marseille dispose d'un important port. Ce dernier s'étend sur près de 70 km et est d'une très grande importance aussi bien pour l'économie régionale que pour l'économie nationale (**Figure 1-11**). En 2016, en ce qui concerne les marchandises transportées, ce port était le premier port

Français, le 6ème port Européen et le 52ème port mondial avec un total de 80 627 tonnes de marchandises traitées selon l'AAPA (American Association of Port Authorities, AAPA, 2016).

Au nord-ouest de Marseille, sur le pourtour de l'étang de Berre, se situe une très grande zone industrielle (**Figure 1-11**). Cette dernière est parmi les plus importantes d'Europe. Les activités prédominantes de cette zone industrielle sont la métallurgie et la raffinerie de pétrole.

Marseille étant soumis au climat méditerranéen, l'air y est très propice à la photochimie et donc à la pollution atmosphérique en raison du fort taux d'ensoleillement annuel. Ainsi, lors de l'épisode de forte canicule qu'a connu la France durant l'été 2003, c'est à quelques kilomètres de Marseille qu'a été enregistré le record de concentration en O_3 en France. En effet, un niveau de 417 µg.m^{-3} a été relevé sachant que le niveau du seuil d'information est de 180 µg.m^{-3} pour ce polluant (INERIS).



Figure 1-11 : *Marseille et ses alentours*

La pollution à l'O_3 et aux AOS est un problème majeur à Marseille et est toujours d'actualité (Chazeau et al., 2021). En plus de leur impact connu sur le climat, l'impact de ces polluants sur la santé a été démontré à Marseille (Pascal et al., 2008; Khaniabadi and Sicard, 2021; Magazzino et al., 2020). Dans cette région où la diversité des sources en COV est importante et où l'activité photochimique est intense, il est crucial d'avoir un haut niveau de connaissances

sur les concentrations en COV, leurs sources ainsi que leurs variations journalières et saisonières.

De plus, améliorer nos connaissances sur les COV à Marseille permettrait d'évaluer les inventaires d'émissions locaux et proposer des voies d'amélioration permettant ainsi aux modèles de chimie-transport (CTM) de mieux déterminer et anticiper les épisodes de pollution.

3.3.1. Les émissions de polluants à Marseille selon l'inventaire d'émissions local

AtmoSud, l'Agence Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) surveillant l'air de Marseille et de la région Provence-Alpes Côtes d'Azur (PACA) dispose depuis quelques années d'un inventaire d'émissions aux échelles communale et régionale sur une plage temporelle annuelle. Les résultats de cet inventaire sont rassemblés et libres d'accès sur le site Consultation d'Inventaires Géolocalisés Air cLimat Energie (CIGALE). Grace aux données de cet inventaire, il est possible de comparer la situation de Marseille avec celle de la région. Ainsi, le **Tableau 1-7** montre la différence d'émissions annuelles en 2019 par rapport à 2012 pour les NO_x, le CO, les COV, les $PM_{2.5}$ et le SO_2 à l'échelle de la commune de Marseille et à l'échelle de la région PACA. On remarque que si pour des polluants tels que les NO_x ou les $PM_{2.5}$ l'évolution des concentrations sur 7 ans est similaire entre Marseille et la région, les émissions en SO_2 sont restées stables à Marseille alors qu'elles ont diminué de moitié dans la région PACA. Cette observation signifie donc qu'un émetteur a un impact non négligeable sur les émissions en SO_2 à Marseille. Les principaux émetteurs de SO_2 sont certaines industries et le trafic maritime. Marseille disposant d'un port parmi les plus importants du bassin méditerranéen, cette différence observée sur l'évolution des émissions en SO_2 entre la région PACA et la ville de Marseille s'explique très certainement par les émissions liées au trafic maritime à Marseille. Chazeau et al., 2021 met en avant l'impact des émissions maritimes sur les concentrations mesurées en SO_2.

En ce qui concerne les COV, ces derniers ont connu une diminution relative plus importante à Marseille que dans le reste de la région. En 2019, les émissions totales en COV ont été estimées à 4,7 kT à Marseille par l'inventaire d'émission contre 155 kT pour la région PACA signifiant que 3% des émissions en COV ayant lieu à la région PACA se produisent à Marseille. Cependant, en s'intéressant aux émissions d'origine anthropiques cette contribution monte à 10 % mettant en exergue la pression anthropique s'exerçant sur Marseille. En ce qui concerne la baisse des émissions en COV observables de façon plus nette à Marseille depuis 2012 selon le **Tableau 1-7** par rapport à la région PACA, cette différence s'explique par la différence sur les

secteurs d'émission principaux entre Marseille et la région PACA principalement sur les émissions biogéniques (**Figure 1-12**). L'inventaire d'AtmoSud s'intéresse aux émissions anthropiques des polluants. Cependant, les émissions biogéniques sont également disponibles dans cet inventaire et sont les principaux drivers du facteur nommé « émetteurs non inclus ». Si ce facteur ne représente que 10 % des émissions à Marseille, il représente le ¾ des émissions en région PACA. Les émissions en COV à Marseille sont donc davantage gouvernées par les émissions anthropiques qui connaissent une baisse continue depuis deux décennies (Waked et al., 2016). Cette observation explique la baisse des émissions en COV plus importante à Marseille qu'en région PACA.

Tableau 1-7 : *Evolution des émissions de divers polluants entre 2012 et 2019 à Marseille et en région PACA. Les émissions sont données en Gg (ou kT) et les differences relatives (en rouge) en %.*

	NO_x		**COV**		**CO**		**$PM_{2.5}$**		**SO_2**	
	2012	***2019***	***2012***	***2019***	***2012***	***2019***	***2012***	***2019***	***2012***	***2019***
Marseille	6,70	5,68	5,43	4,72	14,52	12,60	0,73	0,58	0,65	0,66
	-15,2 %		-13,1 %		-13,2 %		-20,0 %		1,7 %	
PACA	90,95	74,62	164,36	155,82	231,02	171,25	13,35	10,82	32,48	14,87
	-17,9 %		-5,2 %		-25,9 %		-19,0 %		-54,2 %	

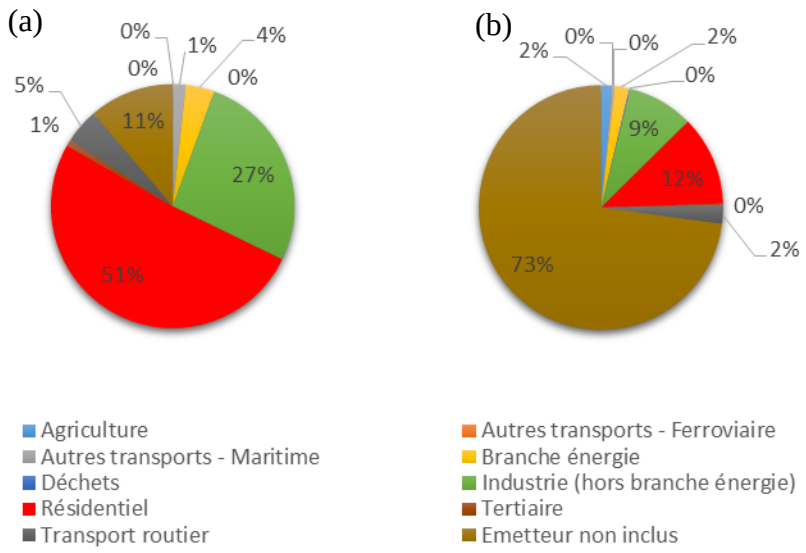


Figure 1-12 : *contribution des sources d'émission en COV (a) à Marseille et (b) en région PACA sur l'année 2019.*

L'European Monitoring and Evaluation Program (EMEP) est l'inventaire d'émissions servant de base pour la mise en place de régulations sur l'espace Européen. Cet inventaire regroupe les données d'inventaires transmises par les pays Européens au sein du Center for Emission Inventories and Projections (CEIP). Les données sur cet inventaire disponibles et utilisées dans le cadre de ces travaux de thèse vont de 1990 à 2019 à l'échelle de la France et de 1990 à 2017 à l'échelle locale à Marseille. Ainsi, la **Figure 1-13** compare l'évolution entre 1990 et 2017 des émissions en COV à l'échelle de la France et de Marseille. On remarque ainsi une décroissance légèrement plus pentue à Marseille qu'en France. Cette observation concorde avec celle du **Tableau 1-7** et s'explique par la forte pression anthropique s'appliquant à la ville. En effet, Marseille étant une ville aux activités anthropiques importantes et variées il existe de nombreuses sources anthropiques émettrices de COV à Marseille en comparaison à des zones rurales et une réduction des émissions en COV de ces sources est ainsi plus visible en zone urbaine que rurale. La France comprenant des zones urbaines et rurales, la diminution en émissions de COV est de ce fait moins marquée que dans la ville de Marseille.

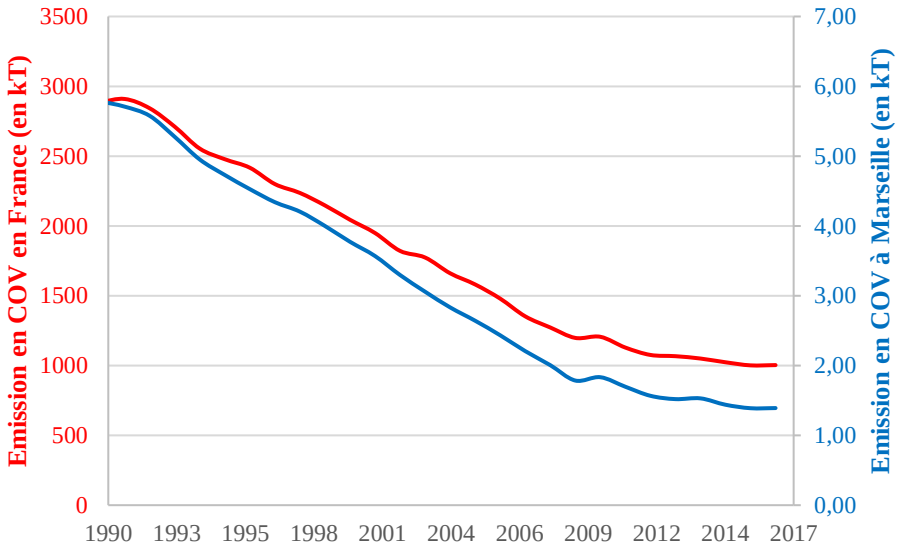


Figure 1-13 : *Emissions annuelles en COV en France (en rouge) et à Marseille (en bleu) entre 1990 et 2017. Les résultats sont donnés en kT*

3.3.2. Les projets effectués à Marseille

3.3.2.1. Les projets APHEIS et Aphekom

Le projet APHEIS (Air Pollution and Health: a European Information System) a été lancé en 1999 par la Direction Générale de Santé et Protection des Consommateurs de la Commission Européenne et par les institutions participantes au programme dans chaque ville. Il a été coordonné à la fois par l'InVS (Institut de Veille Sanitaire) et par l'Agencia de Salut Pùblica de Barcelona (ASPB). L'objectif de ce projet était d'évaluer l'impact des particules sur la santé sur 26 villes Européennes dont 9 Française parmi lesquels Paris et Marseille.

Ainsi, selon cette étude, à Marseille la limitation à 20 µg.m^{-3} en PM_{10} permettrait d'éviter 30 morts par an pour 100 000 habitants et la limitation à 14,5 µg.m^{-3} en $PM_{2.5}$ permettrait d'éviter 20 morts par an pour 100 000 habitants. Il a également été déterminé qu'en limitant à 14,5 µg.m^{-3} la concentration en $PM_{2.5}$ en 2000 aurait permis d'éviter la perte d'un total de 10 années de vie pour 100 000 habitants ayant 30 ans ou plus (Pascal, 2004).

Le projet Aphekom (Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe) est un projet plus récent faisant suite au projet APHEIS. Ce projet a été coordonné par l'InVS et par l'université d'Umeå en Suède à partir de 2008. Ce projet portait sur l'étude de l'impact sanitaire des PM_{10}, $PM_{2.5}$ et de l'O_3 ainsi que sur l'impact

économique que ces polluants ont dans l'UE. Des études ont ainsi été effectuées dans 25 villes partout en Europe (**Figure 1-14**) (Aphekom).

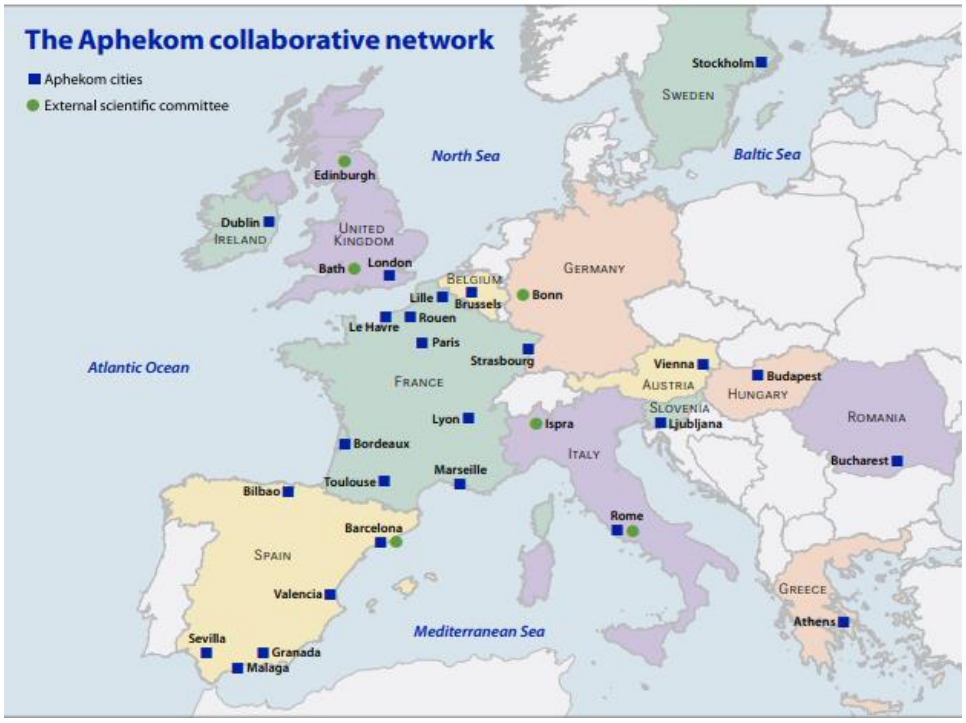


Figure 1-14 : *Liste des villes d'études et des comités scientifiques (Aphekom.org)*

Concernant Marseille, selon cette étude, diminuer à 20 µg.m^{-3} la moyenne annuelle en PM_{10} permettrait d'éviter 5 morts par an pour 100 000 habitants tandis que diminuer à 10 µg.m^{-3} la moyenne annuelle en $PM_{2.5}$ permettrait d'éviter 67 morts par an pour 100 000 habitants. Concernant l'O_3, une réduction de la moyenne sur 8h à 100 µg.m^{-3} permettrait d'éviter 1 décès par an pour 100.000 habitants (Pascal et al., 2008).

D'un point de vue économique, cette étude a montré que sur le court terme, la réduction de la concentration maximale annuelle en PM_{10} à 20 µg.m^{-3} permettrait d'économiser un peu plus de 4 millions d'euros tandis que la réduction de la concentration maximale sur 8 heures en O_3 à 100 µg.m^{-3} permettrait d'économiser plus d'un million d'euros. Sur le long terme, la réduction de la concentration maximale annuelle en $PM_{2.5}$ à 10 µg.m^{-3} permettrait d'économiser plus de 660 millions d'euros (Pascal et al., 2008).

Selon une récente étude, entre 2010 et 2019 1433 morts et 1868 hospitalisations à Marseille sont imputées aux concentrations en $PM_{2.5}$ dans la ville (Khaniabadi and Sicard, 2021).

Du fait de l'impact sanitaire avéré des polluants à Marseille, il paraît nécessaire de mieux comprendre l'origine des polluants. Plusieurs campagnes ont été faîtes en ce sens mais une seule s'intéresse aux COV et date de 2001.

3.3.2.2. Les projets APICE et ESCOMPTE

Les projets APICE et ESCOMPTE sont deux projets visant à améliorer nos connaissances sur la pollution atmosphérique de Marseille ainsi que les différentes sources de polluants impliquées. APICE ciblait tout particulièrement les aérosols tandis qu'ESCOMPTE s'intéressait aux COV.

Le projet APICE (Common Mediterranean strategy and local practical Actions for the mitigation of Port, Industries and Cities Emissions) est un projet financé par le programme européen de coopération territoriale, le MED. Il a été porté sur cinq villes portuaires du nord de la méditerranée dont Marseille. L'objectif était, à l'aide de campagnes de mesures et de simulations numériques, de mettre en évidence la contribution de plusieurs sources à la pollution atmosphérique.

Cette étude a permis d'observer quelles sont les trois sources de pollution les plus importantes à Marseille. Ainsi, en 2009 les PM_{10} étaient à 35 % d'origine industrielle, 29 % d'origine routière et 13 % d'origine domestique.

En hiver 2011, une campagne d'inter-comparaison a été effectuée au cours de laquelle une caractérisation chimique complète de l'aérosol a été faîte afin d'utiliser ces résultats dans la détermination des sources à l'aide de la méthode CMB. Les résultats semblent montrer une implication faible de la source industrie/maritime avec une participation de moins de 5 % (Synthèse du projet APICE – Marseille). Une campagne de mesure d'un an entre juillet 2011 et juillet 2012 a ensuite été menée sur un site urbain et un site dans le port de Marseille. Là encore, peu des $PM_{2.5}$ mesurés sur le site urbain sont directement issues du trafic maritime.

Le projet APICE met en avant que, si aucune mesure n'est mise en place, les concentrations en polluants dues aux navires sont vouées à augmenter dans le futur à Marseille.

Le projet ESCOMPTE (Expérience sur Site pour COntraindre les Modèles de Pollution atmosphérique et de Transport d'Emissions) a permis une campagne de mesure intensive en été 2001 dans la région marseillaise. Cette campagne de mesure intensive portait sur des paramètres chimiques comme la concentration de différents COV dans l'air ainsi que des paramètres physiques comme l'effet de la brise de mer (Drobinski et al., 2007) afin d'améliorer les modèles

de chimie-transport. Cet objectif avait pour cause la sous-estimation des COV par les modèles (Cros et al., 2004). Au total, 77 COV ont été mesurés lors de cette campagne (Coll et al., 2010) et des différences entre les valeurs mesurées et les modèles ont été observées pour les alcanes notamment. Les modèles favorisent la présence d'alcanes légers par rapport aux alcanes lourds contrairement aux valeurs mesurées (**Figure 1-15**) (Coll et al., 2010).

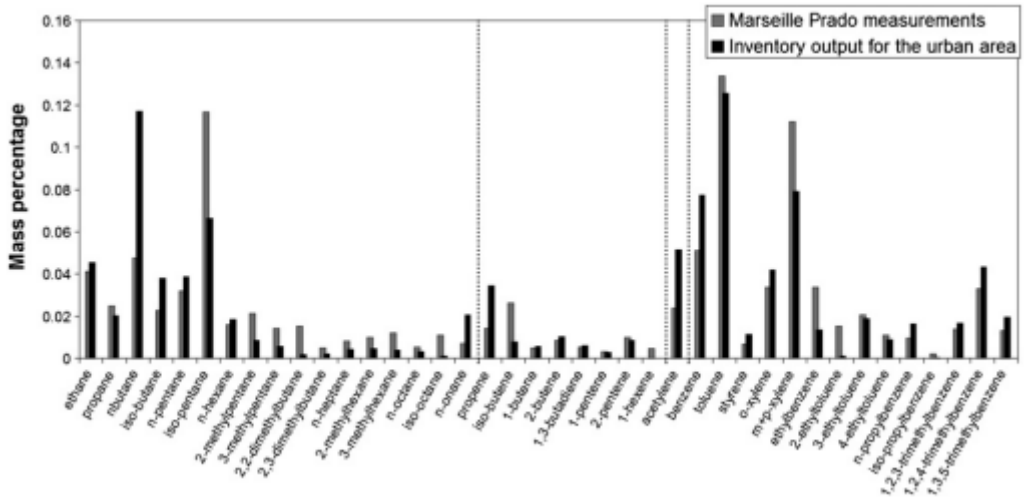


Figure 1-15 : *Comparaison des rapports massiques des différents HCNM mesurés et modélisés à Marseille (Coll et al. 2010)*

Grâce à ce projet, une estimation du potentiel de formation en O_3 a été effectuée toujours en comparaison entre les données mesurées et celles modélisées. Ainsi, des différences remarquables ont été observées entre les données mesurées et celles modélisées pour des composés tels que l'isobutène, les m,p-xylènes ou encore la famille des triméthylbenzènes (**Figure 1-16**) (Coll et al., 2010). Ces résultats montrent que des progrès restent à faire sur nos connaissances sur les émissions en COV effectuées dans la région.

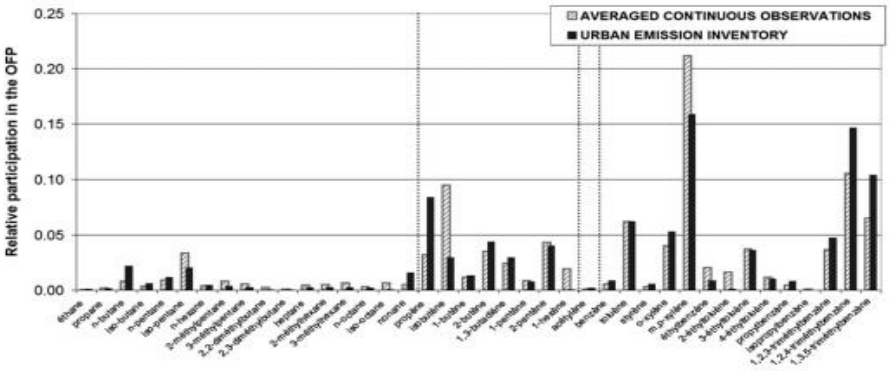


Figure 1-16 : *comparaison des potentiels de formation d'O_3 de différents HCNM selon les données mesurées et les données modélisées (Coll et al. 2010)*

4. Conclusion

Les COV sont des composés de nature chimique variée et sont d'importants précurseurs de polluants secondaires étant des initiateurs de la photochimie atmosphérique. Ces composés sont émis par une multitude de sources et présentent des variabilités aussi bien temporelles caractérisées par les variations saisonnières et journalières des sources d'émissions ainsi que de l'intensité de la photochimie que spatiales caractérisées par la topographie du terrain et la présence ou non de certaines sources de ces COV.

Afin de mieux comprendre ces composés et leur impact sur le climat et la santé dans une région précise il est nécessaire d'en faire des mesures sur le terrain qui soient caractéristiques de la pollution à l'échelle locale. Pour ce faire, il est important de ne pas se situer à proximité d'une source d'émission afin de ne pas la surévaluer par rapport aux diverses autres sources de COV. C'est pourquoi les mesures en station de fond sont privilégiées lors de l'étude de la pollution globale en COV d'une région. Ceci implique que, les COV n'étant pas mesurés à la source, des phénomènes physico-chimiques sont à considérer. Certains composés peu réactifs comme les alcanes légers sont peu impactés par la photochimie tandis que d'autres très réactifs comme les alcènes n'ont une durée de vie que de quelques heures voire minutes pour les plus réactifs. A cela doit s'ajouter les transports horizontaux et verticaux de ces composés par différents phénomènes météorologiques tels que la hauteur de la couche limite ou les phénomènes de brise. Tout cela tend à complexifier l'étude des COV.

L'étude des COV n'en reste pas moins cruciale cependant dans une région comme le bassin méditerranéen considérée comme un hot spot du réchauffement climatique. Cette région au climat favorable à la photochimie est vouée dans les années à venir à voir sa température augmenter et ses précipitations diminuer ce qui favorisera davantage la photochimie et donc la production de polluants secondaires qui sont déjà un problème majeur dans la région et dont l'impact sur la santé a été démontré. C'est face à ce constat que le projet ChArMEx a vu le jour et a permis l'étude des COV en sites urbains et ruraux sur les parties est et ouest du bassin méditerranéen. Cependant, un manque d'étude sur des sites urbains du bassin ouest était toujours présent. Par exemple, à Marseille qui est une métropole française importante du bassin méditerranéen il n'y a pas eu d'étude sur les COV en site urbain de fond depuis la campagne ESCOMPTE s'étant déroulée durant l'été 2001.

Ainsi, le travail de cette thèse est d'apporter de meilleures connaissances sur l'origine des COV et leurs impacts climatiques à Marseille en amenant des éléments de réponses à plusieurs questions :

- Quelles sont les variabilités journalières et saisonnières de ces composés à Marseille ?
- Quelles en sont leurs sources principales ?
- Qu'en est-il des inventaires d'émissions sur cette ville ? Ces inventaires étant indispensables à la modélisation de l'évolution des concentrations en polluants secondaires, avec quel niveau d'exactitude caractérisent-ils les sources d'émission des COV ?

Pour répondre, une campagne de mesure de 18 mois a été effectuée sur un site urbain de fond permettant la mesure en ligne horaire et en continu de 70 HCNM ayant de 2 à 16 atomes de carbone. Le chapitre 2 présente la stratégie expérimentale mise en place tandis que les chapitres suivants présentent les résultats de ces travaux de thèse.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

La mesure des COV est complexe en raison de la diversité des familles chimiques qu'ils comportent ainsi que de leurs faibles concentrations dans l'atmosphère. C'est pourquoi plusieurs instruments ont été déployés sur le site de mesure afin de mesurer une large gamme de ces composés, les HCNM. Dans ce chapitre, une présentation du site de mesure, des instruments installés ainsi que de leurs performances analytiques est effectuée, suivie du contrôle qualité des mesures tout au long de la campagne de mesure. L'un des outils statistiques, le PMF, qui est appliqué sur les données collectées pour identifier les sources de HCNM et leurs contributions aux concentrations mesurées lors du chapitre 4, est également décrit.

1. Site de mesure et instruments

1.1. Description du site de mesure

Le site de mesure se situe à Marseille Longchamp qui est classifiée comme étant une station de fond urbain (Haddad et al., 2011; Salameh et al., 2018; Chazeau et al., 2021) et est gérée par l'Agence Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) du sud-est de la France, AtmoSud. Il est situé en plein cœur de la ville à proximité du parc Longchamp et est à une centaine de mètres de certains axes routiers de la ville. Le port de Marseille est à environ 3 km à l'ouest, nord-ouest du site de mesure (**Figure 2-1**). Les masses d'air arrivant au site de mesure sont chargées par des émissions de nombreuses sources aussi bien proches, comme les sources biogéniques provenant du parc Longchamp, le trafic routier, le chauffage domestique, que plus lointaines comme les différentes industries du port ouest de Marseille, de l'étang de Berre et l'aéroport situés entre 15 et 30 km à l'ouest, nord-ouest de la station. Cette large variété de sources impactant la station de mesure ne s'explique pas uniquement par sa localisation au centre de la ville mais également par le régime complexe de vents auxquels la ville de Marseille est soumise. En effet, ce site de mesure est affecté par les brises de mer et de terre ainsi que par un vent régional, le mistral. Depuis 1995, ce site est le site de référence de la surveillance de la qualité de l'air du réseau AtmoSud. Cette station de mesure présente l'avantage de mesurer en routine, une large variété de polluants dont les détails sont présentés sur le **Tableau 2-1**.

Tableau 2-1 : *Liste des composés mesurés à la station de Marseille Longchamp et des instruments en fonctionnement*

Composés	**Instruments**	**Principe de mesure**	**Résolution temporelle**
CO_2, CH_4	Picarro G2301	Spectroscopie à cavité optique (CRDS)	15 min
O_3	Envitec 400E/Ecotech Serinus 10	Spectroscopie UV	15 min
NO, NO_2, NO_x	Ecotech Serinus 40	Chimiluminescence	15 min
SO_2	Envicontrol 100E	Fluorescence UV	15 min
PM_{10}, $PM_{2.5}$, PM_1	Granulomètre optique Fidas 200	Détection optique	15 min
Black Carbon	Aethalomètre AE 33-7	Mesure de la lumière absorbée à différentes longueurs d'onde	15 min
BTEX	Tubes passifs	Thermodésorption et mesure par chromatographie gazeuse	1 semaine
Caractérisation chimique des particules	ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor)	Spectrométrie de masse	15 min
Métaux lourds dans les particules	Analyseur automatique de métaux dans les particules Xact 625i	Fluorescence X	2 heures



Figure 2-1 : *Présentation du site de mesure et des zones d'émission de COV environnantes*

1.2. Conditions météorologiques

Le **Tableau 2-2** présente les données statistiques des paramètres météorologiques, valeurs minimales, maximales et la moyenne de la température ainsi que de la vitesse du vent observées à la station pour chaque saison au cours de la campagne de mesure. Les températures et vitesses du vent observées sur les saisons communes, printemps et été en 2019 et 2020, montrent une situation similaire entre les deux saisons. Une température moyenne légèrement plus faible et une vitesse de vent légèrement plus élevée sont observées au printemps 2019 en comparaison avec le printemps 2020. Une explication possible est la présence plus importante du mistral au printemps 2019 qu'au printemps 2020. Le mistral est, comme expliqué dans le chapitre 1, un vent particulier de la région, frais et sec, soufflant à de plus fortes intensités que les brises. Cette information est importante à considérer lors de la comparaison des concentrations en polluants mesurées sur une saison entre les deux années. Les vitesses de vents mesurées à Longchamp sont plus faibles que celles mesurées dans d'autres stations à Marseille. A titre d'exemple, à la station Verneuil qui est située entre le port de Marseille et la station Marseille Longchamp les vitesses de vent connaissent un minima de 1,40 $m.s^{-1}$ en été 2019 et un maxima de 2,12 $m.s^{-1}$ en printemps 2019. Une cause possible de cette différence est la présence des arbres du parc Longchamp à proximité de la station qui la protègent légèrement du vent.

Concernant les précipitations, ces dernières étaient au total de 668 mm sur l'ensemble de la campagne de mesure. Les mois les plus pluvieux furent octobre et novembre 2019 avec des précipitations totales de 143 et 136 mm respectivement. Le mois d'avril 2019 fut particulièrement pluvieux atteignant les 100 mm de précipitations alors que le mois de mars 2019 n'en enregistre aucune. Cette observation concorde avec des billets informatifs sur cette période qui reportent une période sans précipitations record en période non estivale avant de rencontrer un mois d'avril plus pluvieux que la moyenne (billet informatif avril 2019).

Tableau 2-2 : *Température et vitesse du vent minimales, maximales et moyennes avec les écart-types associés pour chaque saison de la campagne de mesure à partir des moyennes horaires*

	Température (en °C)						Vitesse vent (en m/s)					
	Printemps 2019	**Eté 2019**	**Automne 2019**	**Hiver 2019**	**Printemps 2020**	**Eté 2020**	**Printemps 2019**	**Eté 2019**	**Automne 2019**	**Hiver 2019**	**Printemps 2020**	**Eté 2020**
Minimum	7,9	18,9	5,3	5,4	3,8	18,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Maximum	24,3	34,6	302	19,7	25,6	31,8	4,4	2,9	4,1	4,1	4,5	3,3
Moyenne	14,4 (± 3,4)	24,4 (± 3,7)	17,3 (±4,9)	11,6 (± 2,7)	15,5 (± 4,0)	23,4 (± 3,4)	1,2 (± 0,6)	0,9 (± 0,4)	1,0 (± 0,5)	1,2 (± 0,6)	1,0 (± 0,5)	1,0 (± 0,4)

Les vents dominants à Marseille suivent une saisonnalité contrastée. La **Figure 2-2** présente la direction des vents mesurée suivant la saison. En printemps et hiver, un vent fort provenant du

nord-ouest est observé, il s'agit du mistral présenté précédemment. Ce vent est observé toute l'année mais avec une prévalence plus importante durant les périodes froides. Un vent de même intensité est observé depuis le sud-est. Il s'agit d'un vent marin provenant de la mer méditerranée. Enfin, pour toutes les saisons des vents d'ouest, sud-ouest et est, nord-est sont observés. Ils correspondent aux brises de mer pour les vents d'ouest et aux brises de terre pour les vents d'est.

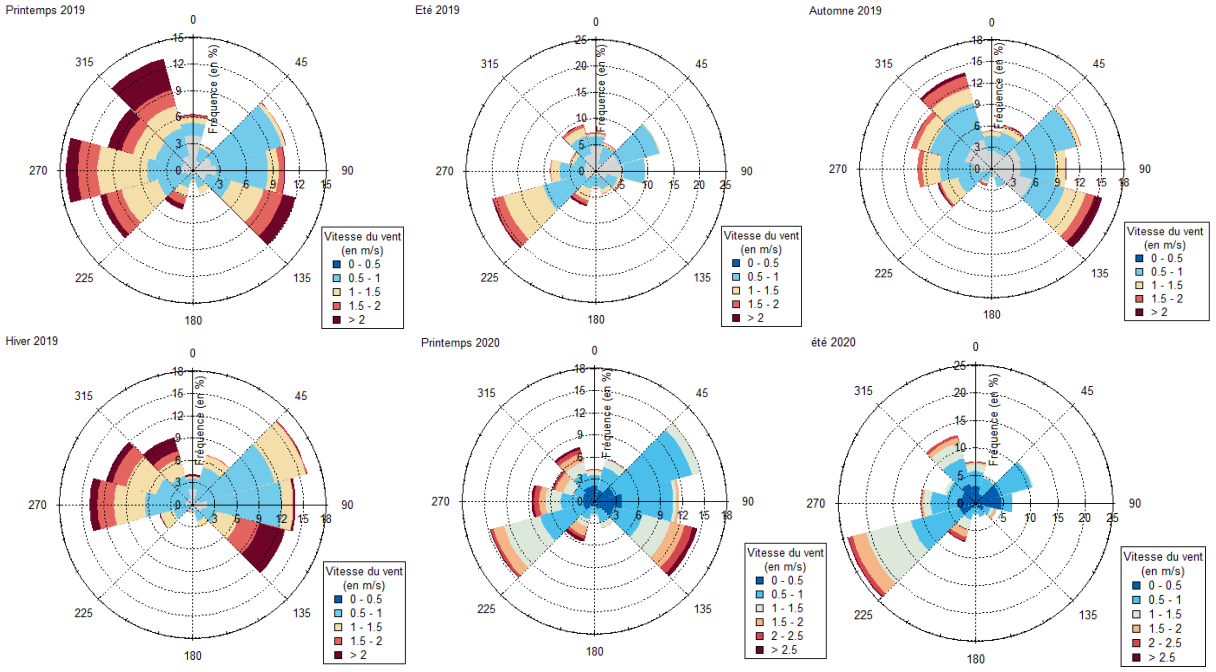


Figure 2-2 : *Roses des vents selon les saisons du 21/03/2019 au 31/08/2020*

La **Figure 2-3** montre l'évolution journalière de la vitesse du vent durant toute la campagne de mesure, avec une vitesse du vent plus faible la nuit pendant la brise de terre que le jour pendant la brise de mer.

Les différents régimes de vent présentés donnent un premier aperçu des sources d'émission auxquelles sont potentiellement soumises les masses d'air arrivant à la station de mesure présentées dans la **Figure 2-2**. Une brise de mer provient, comme son nom l'indique de la mer et traverse environ 2 km de zone urbanisée avant d'atteindre la station Marseille Longchamp. Dans certains cas de brises de mer, il arrive que la station soit soumise à des vents qui ont survolé le port de Marseille, cela correspond à des vents d'ouest-nord-ouest. Pour des masses d'air plus lointaines provenant de l'ouest, le bassin ouest du port de Marseille ainsi qu'un site métallurgique sont localisés à 40 km du site de mesure.

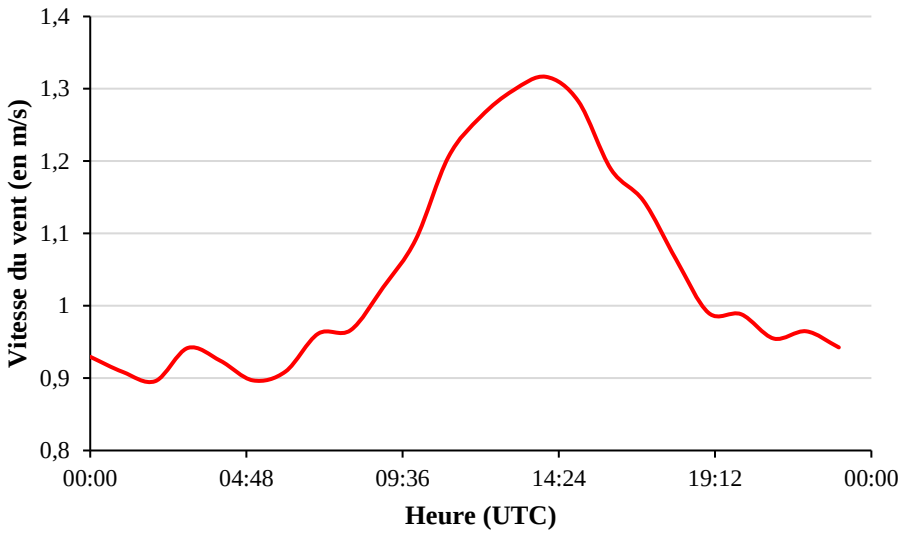


Figure 2-3 : *Evolution journalière de la vitesse du vent de mars 2019 à août 2020*

Lors du passage en brise de terre les masses d'air arrivant de l'est, traversent une zone rurale ainsi qu'une plus grande zone urbanisée. Il est important de noter qu'à 9 km à l'est de la station un important site de production plastique est présent. Les potentielles émissions de polluants de ce site arrivent donc jusqu'à la station lors de brises de terre. Le site de mesure est également affecté par l'émission de sources situées à l'est de la station telles que les actions d'épandage liées à l'agriculture ainsi que le chauffage au bois en période froide bien plus présent dans la périphérie rurale de Marseille que dans la ville elle-même (Haddad et al., 2011).

Enfin, dans le cas du mistral, les masses d'air proviennent de la vallée du Rhône et sont déjà affectées par de nombreuses sources. De plus, ces masses d'air passent également sur un important site pétrochimique ainsi que sur l'aéroport de Marignane situés respectivement à 27 et 20 km de la station. Cependant, le Mistral est un vent fort qui est connu pour être synonyme de faibles concentrations en polluants en raison de sa capacité à éloigner les polluants émis de leurs sources vers la mer (Drobinski et al., 2007).

1.3. Instruments utilisés pour la mesure de HCNM

Les instruments utilisés durant la campagne qui s'est tenue de mars 2019 à août 2020 permettent de couvrir une large gamme de HCNM renfermant de 2 à 16 atomes de carbone. Le TD-GC-2FID (Thermo Desorber – Gas Chromatography – Two Flame Ionization Detectors) de la société Perkin-Elmer permet l'identification et la quantification des HCNM allant de 2 à 9 atomes de carbone tandis que le TD-GC-FID AirmoVOC de la société Chromatotec permet l'identification et la quantification des HCNM allant de 6 à 16 atomes de carbone.

Ces instruments suivent une méthode de mesure dite « on-line », c'est-à-dire que le prélèvement ainsi que l'analyse se font en continu directement sur le site, permettant ainsi de suivre les évolutions temporelles des concentrations des composés.

1.3.1. Analyse des HCNM de C2 à C9

L'analyse via cet instrument se fait en plusieurs étapes. Une première étape de pré-concentration a lieu suivie d'une étape de thermo-désorption et d'analyse.

1.3.1.1. Prélèvement et piégeage

Tout d'abord, l'air analysé passe dans le thermo-désorbeur et arrive sur un piège, c'est la phase d'échantillonnage. Cette phase dure 30 minutes et permet de pré-concentrer les HCNM avant leur analyse. Le piégeage se fait par deux adsorbants, le carbopack B pour les composés de 5 à 9 atomes de carbone et le carbosieve SIII pour les composés de 2 à 5 atomes de carbone. Les quantités en adsorbant au sein du piège sont d'environ 100 mg de carbosieve SIII et 20 mg de carbopack B. La différence de quantité entre ces deux adsorbants est due au fait que les composés très légers tels que l'acétylène percent très rapidement. Augmenter la quantité de carbosieve SIII permet ainsi d'augmenter la capacité de piégeage de ces composés. L'air analysé arrive à un débit de 25 mL/min pendant 30 minutes ce qui permet de prélever un volume d'air total de 750 mL par analyse. Le volume d'air prélevé optimal a été déterminé en faisant des expériences sur le volume de perçage. Ces expériences ont consisté à modifier le volume total prélevé par l'appareil en modifiant soit son débit de prélèvement soit le temps de prélèvement. Des tests ont ainsi été effectués sur des volumes allant de 200 à 800 mL. Ces tests ont permis d'observer qu'il était possible de prélever 750 mL d'air sans réellement observer de perçage chez l'acétylène (**Figure 2-4**).

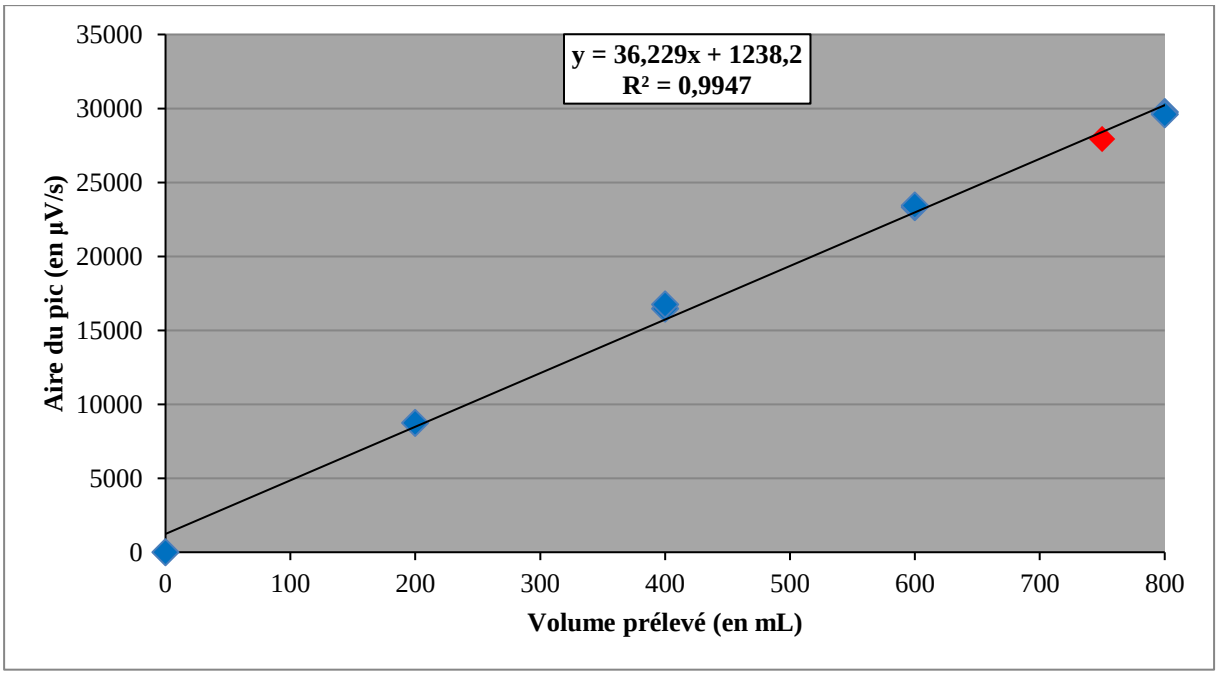


Figure 2-4 : *Aire du pic d'acétylène en fonction du volume d'air prélevé. En rouge le volume d'air considéré comme optimal dans nos conditions d'utilisation*

Durant cette phase d'échantillonnage, le piège est maintenu à une température de -35°C grâce à un système de refroidissement par effet Peltier de manière à augmenter la capacité de rétention du piège. Ce dernier présente l'avantage d'être très peu encombrant en rapport au refroidissement via l'azote liquide en plus d'être moins coûteux. Le système de piégeage se faisant à température sub-ambiante, il est primordial de ne pas avoir d'eau dans l'échantillon. Pour ce faire, une membrane NAFION est placée avant l'entrée de l'échantillon dans le TD jouant le rôle de sécheur.

1.3.1.2. Thermo-désorption et analyse

La **Figure 2-5** résume le chemin qu'a à parcourir l'échantillon avant d'arriver aux détecteurs FID (Qin et al., 2007).

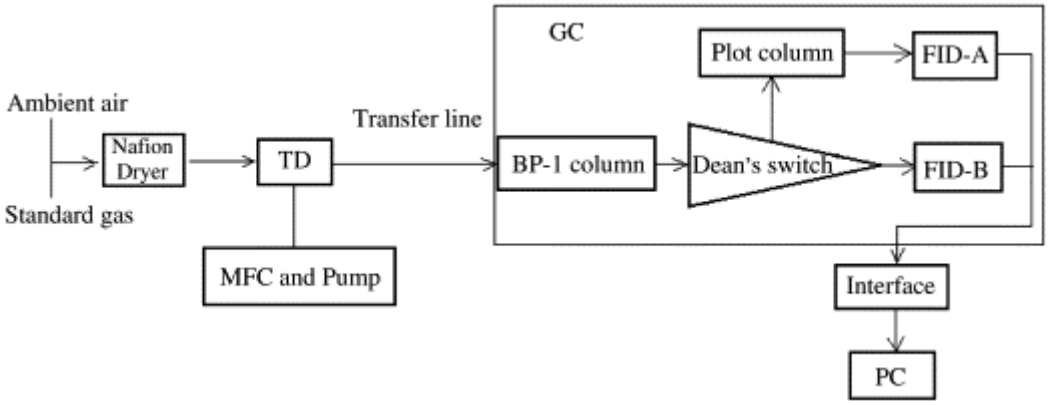


Figure 2-5 : *Schéma du chemin analytique du TD-GC-2FID (Qin et al. 2007)*

Dès lors que les 30 minutes d'échantillonnage sont passées, la nouvelle étape consiste à déplacer les composés piégés vers la ligne de transfert à l'aide d'un gaz vecteur, ici l'hélium. Une rétro-pression à 35 psi (soit $2{,}4.10^5$ Pa) est alors appliquée au niveau du piège dans le sens inverse de celui d'arrivée des composés dans le piège. En même temps, le piège est chauffé très rapidement (40°C/s) à 300°C afin de désorber la totalité des espèces piégées quasi instantanément. L'air arrivant au niveau de la ligne de transfert est alors séparé afin, d'une part, de permettre l'arrivée « flash » des composés au niveau des colonnes chromatographiques et, d'autre part, d'éviter de saturer les colonnes. Cette séparation est effectuée par un diviseur qui envoie une partie de l'air à l'extérieur. Dans notre cas, le débit de sortie est de 2,8 mL/min. L'air restant arrive alors au niveau de la ligne de transfert qui est chauffée à 210°C afin d'y éviter la rétention de composés.

Une fois que la ligne de transfert a été traversée, l'échantillon passe par une première colonne chromatographique, une CP Sil 5CB (50m × 0,25mm × 1µm) qui permet la séparation des composés ayant 6 atomes de carbone ou plus. Les composés légers ne sont que très peu, voire pas, retenus par cette colonne et continuent leur chemin vers une deuxième colonne, une Plot Al_2O_3/Na_2SO_4 (50m × 0,32mm × 5µm) pour finalement arriver à un détecteur FID, le FID-B. Il existe en réalité deux chemins possibles en sortie de la première colonne, l'un mène vers la seconde colonne (Plot Al_2O_3/Na_2SO_4) tandis que l'autre mène vers un premier FID, le FID-A. Le chemin vers le FID-A est, en réalité, bloqué par une pression légèrement plus élevée que la pression au croisement de ces deux chemins que l'on appelle point de commutation. Dans notre cas, cette pression est de 13 psi (soit 9.10^4 Pa). Lorsque les composés ayant moins de 6 atomes de carbone sont passés et que les composés plus lourds arrivent au niveau du point de commutation, la surpression est, cette fois, appliquée au chemin menant à la seconde colonne permettant ainsi l'envoi des composés lourds vers le FID-A. Il est nécessaire de bien régler le

temps de commutation ainsi que la pression au niveau du point de commutation « T ». Un temps de commutation trop court provoquerait l'arrivée dans le FID-A de composés légers qui n'ont pas été correctement séparés du fait de leur temps de passage relativement court dans la première colonne chromatographique. A l'inverse, un temps de commutation trop long entrainerait l'arrivée de composés lourds dans le FID-B. Une pression au T de commutation trop faible n'empêcherait pas les composés légers de passer et d'atteindre le FID-A. Dans notre cas, le temps de commutation a été fixé à 10 minutes.

La phase d'analyse dure 46 minutes durant lesquelles les deux colonnes subissent une variation de température afin d'améliorer la séparation des composés. La température initiale des colonnes chromatographiques est de 40°C pendant les 12 premières minutes d'analyse. Au bout de 12 minutes, les colonnes sont chauffées à un gradient de 7°C/min jusqu'à être à 170°C. Le temps nécessaire à atteindre ce premier palier est d'environ 18 minutes et 34 secondes. La température est ensuite maintenue pendant 10 minutes. Au bout de ces 10 minutes, les colonnes sont à nouveau chauffées jusqu'à 200°C à raison de 8°C/min, ce qui nécessite une durée de 3 minutes et 45 secondes. La température est ensuite maintenue pendant 2 minutes. Le temps d'analyse total est ainsi de 46 minutes et 19 secondes.

La fréquence de mesure de l'appareil étant d'une heure, l'échantillonnage suivant débute en cours d'analyse.

1.3.1.3. Identification et quantification des composés

L'identification des pics se fait à l'aide des temps de rétention des composés. Bien que les temps de rétention des composés lourds varient très peu, ceux des composés légers varient selon l'humidité relative de l'échantillon du fait du caractère légèrement polaire de la colonne Plot Alumine. Afin d'atténuer ce problème, les temps de rétention sont calés automatiquement par l'appareil via une méthode relative. Pour ce faire, certains composés ont des temps de rétention dits de référence. Pour les légers ces composés sont, dans notre cas, le butane et l'isopentane tandis que pour les lourds il s'agit du benzène, du toluène et des méta et para-xylènes. Les pics des autres composés sont donc liés, dans la méthode, à ces composés de références. Ainsi, si le temps de rétention d'un composé de référence change légèrement alors une correction sur le temps de rétention des composés liés à ce composé de référence est automatiquement appliquée par le logiciel.

Afin de confirmer l'empreinte des composés sur l'appareil, les temps de rétention ont été vérifiés à l'aide d'un mélange connu de composés.

En ce qui concerne l'aspect quantitatif, il est nécessaire de lier un coefficient de réponse à chaque composé établi à partir d'un mélange gazeux étalon certifié par le National Physical Laboratory (NPL). Dans notre cas, trois bouteilles différentes ont été utilisées au cours des 18 mois de mesure. Ces bouteilles contiennent 29 HCNM et 3 terpènes pour l'une d'entre-elles avec des concentrations autour de 4 ppb. Les certificats de composition des trois bouteilles sont donnés en annexe 1.

Le coefficient de réponse pratique s'obtient selon l'équation suivante :

$$k_i = \frac{A_{i,et} - A_{i,0}}{C_i} \qquad \text{(Eq II.1)}$$

Où k_i est le coefficient de réponse de l'espèce i et s'exprime en unité d'aire par ppb (ua.ppb^{-1}).

$A_{i,et}$ est l'aire du composé i dans mélange étalon et s'exprime en ua.

$A_{i,0}$ est l'aire du composé i mesurée dans le blanc et s'exprime en ua.

C_i est la concentration de l'espèce i et s'exprime en ppb.

Pour les composés n'étant pas présents dans la bouteille étalon, il est possible de déterminer un coefficient de réponse théorique (Scanlon and Willis, 1985). Dans ce cas, le coefficient de réponse se calcule suivant cette équation :

$$k_t = k_i \times \frac{X_j}{X_i} \qquad \text{(Eq II.2)}$$

Où k_t est le coefficient de réponse théorique de l'espèce j et s'exprime en ua.ppb^{-1}.

k_i est le coefficient de réponse de l'espèce i et s'exprime en ua.ppb^{-1}.

X_j est le nombre de carbone effectif de l'espèce j.

X_i est le nombre de carbone effectif de l'espèce i.

Le carbone effectif pour une liaison simple vaut 1 alors que pour une double liaison le carbone effectif ne vaut que 0,95 (**Tableau 2-3**).

La concentration d'un composé se détermine ensuite comme suit :

$$C_i = \frac{A_i - A_{i,0}}{K_i} \qquad \text{(Eq II.3)}$$

Où C_i est la concentration du composé i, A_i l'air du pic du composé i, $A_{i,0}$ l'air du pic du composé i dans le blanc et K_i le coefficient de réponse du composé i.

Tableau 2-3 : *Valeur du carbone effectif pour la détermination de coefficient de réponse théorique suivant l'Effective Carbon Number (ECN) (Dietz, 1967; Sternberg et al., 1962)*

Liaison	**Type**	**C effectif**
C - C	aliphatique	1
C ◊ C	aromatique	1
C = C	oléfinique	0,95
C ≡ C	acétylénique	1,3
C = O	carbonyl	0
C - N	nitrile	0,3
O	éther	-1
O	alcool primaire	-0,6
O	alcool secondaire	-0,75
O	alcool tertiaire ou ester	-0,25
Cl	2 ou plus sur un même C aliphatique	-0,12 pour chaque Cl
Cl	Sur C oléfinique	0,05
N	amine primaire	-0,6
N	amine secondaire	-0,75
N	amine tertiaire	-0,25

Ainsi, un total de 62 composés ont été identifiés et quantifiés avec cet instrument (**Tableau 2-4**).

Tableau 2-4 : *Liste des composés mesurés par le TD-GC-2FID*

Famille	Composé
Alcanes	Ethane
	Propane
	Isobutane
	Butane
	Néopentane
	Isopentane
	Pentane
	Cyclopentane
	2,2-dimethylbutane
	2-methylpentane
	3-methylpentane
	Hexane
	2,2-dimethylpentane
	2,4-dimethylpentane
	2,2,3-trimethylbutane
	3,3-dimethylpentane
	Cyclohexane
	2-methylhexane
	2,3-dimethylpentane
	Isooctane
	Heptane
	Octane
	Nonane
	Décane
	Undécane
	dodécane
Alcènes	Ethylène
	Propène
	Trans-2-butène
	1-butène
	Isobutène

Famille	Composé
Alcènes	Cis-2-butène
	1,3-butadiène
	3-methylbutène
	Trans-2-pentène
	2-methyl-1-butène
	1-pentène
	2-methyl-2-butène
	Cis-2-pentène
	Isoprène
	Cyclopentène
	1-hexène
Aromatiques	Benzène
	Toluène
	Ethylbenzène
	m,p-xylènes
	Styrène
	o-xylène
	Isopropylbenzène
	Propylbenzène
	3-ethyltoluène
	4-ethyltoluène
	2-ethyltoluène
	1,3,5-trimethylbenzène
	1,2,4-trimethylbenzène
	1,2,3-trimethylbenzène
	Butylbenzène
Alcynes	Acétylène
	Propyne
	Butyne
Chlorés	Trichloroéthylène
	Tetrachloroéthylène

1.4.Analyse des HCNM de C6 à C16

Le TD-GC-FID AirmoVOC de la société Chromatotec fonctionne suivant le même principe que le TD-GC-2FID à la différence qu'il ne dispose que d'une seule colonne et d'un seul FID.

1.4.1. Prélèvement et analyse

Le prélèvement de l'air se fait pendant 1822 secondes à un débit de 63 mL/min permettant de prélever environ 1,9 L d'air. Durant ce prélèvement, le piège, composé de deux adsorbants, est à température ambiante. La température est maintenue ambiante afin que la désorption des composés les plus lourds soit ensuite possible en quelques secondes. Après ces 30 minutes, le piège est chauffé très rapidement à une température de 380°C afin de désorber la totalité des composés piégés. L'échantillon est envoyé à l'aide d'un gaz vecteur, ici l'hydrogène, vers une vanne d'injection chauffée à 170°C pour finalement arriver sur une colonne chromatographique MXT30CE (30m × 0,28mm × 1µm) suivi d'un détecteur FID.

1.4.2. Identification des composés

L'identification des composés en commun avec le TD-GC-2FID se fait à l'aide du même mélange gazeux de référence. Un mélange de référence avec les composés les plus lourds peut difficilement être contenu dans un canister en raison des effets de parois très importants à température ambiante. C'est pourquoi un appareil permettant la génération dynamique de ce mélange est spécialement utilisé : le LCU (Liquid Calibration Unit) (**Figure 2-6**). Le LCU est équipé d'une voie liquide avec une membrane en polypropylène (PP) et d'une chambre d'évaporation pour la génération dynamique d'un mélange gazeux à partir d'une solution liquide constituée des composés d'intérêt et de méthanol comme solvant. Il dispose également d'une deuxième voie liquide permettant l'injection d'eau via une membrane en polyphénylsulfone (PPSU) pour l'humidification du mélange gazeux. Deux voies gaz permettent d'ajouter au mélange de l'air de zéro pour dilution ou un autre mélange gazeux. La chambre d'évaporation est chauffée à 60°C afin de limiter les effets aux parois et le mélange traverse ensuite une ligne de transfert en polyétheréthercétone (PEEK) chauffée, elle aussi, à 60°C et connectée à la ligne de prélèvement du TD-GC-FID.

Dans notre cas, le LCU génère, via la voie eau, 5 µL/min afin d'être avec une humidité relative comprise entre 50 et 60 % tandis qu'il injecte, via la voie méthanol, 2 à 3 µL/min d'une solution comprenant les alcanes linéaires allant de l'hexane à l'hexadécane, le toluène et les 3 éthyltoluènes, l'isopropylbenzène, le propylbenzène et le butylbenzène à une concentration comprise entre 1 et 2 ppb selon les composés. Avec une première entrée de gaz, de l'air zéro est mélangé avec un débit de 500 mL/min. Enfin, la deuxième entrée gaz permet d'ajouter le mélange gazeux de référence à un débit de 2 mL/min pour obtenir une empreinte large de composés sur le TD-GC-FID.

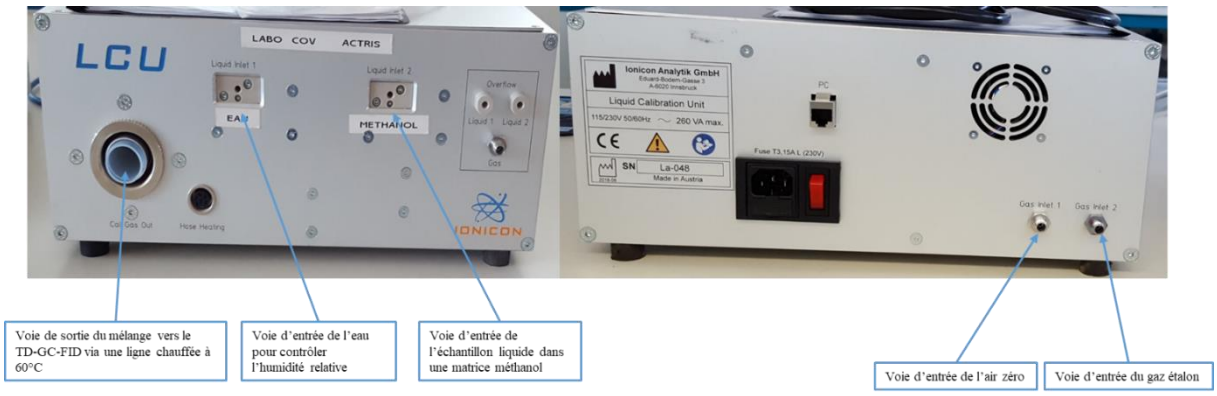


Figure 2-6 : *Les voies d'entrée et de sortie du LCU*

Pour gagner en confiance quant à la qualité des mesures effectuées avec le TD – GC – FID à partir d'une solution liquide, les solutions liquides injectées via le LCU le sont également à partir d'un système d'injection liquide chauffé (**Figure 2-7**). Les résultats obtenus avec les deux systèmes d'injection sont comparés.

Le système d'injection liquide chauffé consiste en un flux d'air zéro passant dans le système et étant relié au TD – GC – FID par une ligne en sulfinert. La solution liquide est injectée à l'aide d'une seringue dans un septum. La zone d'injection du septum est chauffée à 220°C permettant une évaporation rapide de la solution tandis que la ligne en sulfinert est maintenue à 80°C à l'aide d'un cordon chauffant afin d'éviter tout risque de condensation sur la ligne.



Figure 2-7 : *système d'injection liquide chauffé*

1.4.3. Evaluation du coefficient de réponse des alcanes linéaires

En l'absence d'un étalon pour les COV-I, deux modes d'étalonnage ont été testés et le coefficient de réponse dit « pratique » obtenu aussi bien avec le LCU qu'avec le système d'injection liquide chauffé a été comparé avec un coefficient de réponse dit « théorique » afin d'évaluer la viabilité d'utilisation dudit coefficient de réponse théorique pour les composés les plus lourds. Ce coefficient de réponse théorique est obtenu via l'application de l'équation II.3 à partir du coefficient de réponse de l'octane obtenu à l'aide de la bouteille étalon NPL.

1.4.3.1. Préparation des solutions liquides d'alcanes linéaires

Afin d'effectuer ces tests, des solutions liquides d'alcanes linéaires ont été préparées et diluées pour avoir l'équivalent d'une concentration de 1 à 2 ppb selon les convenances injectées dans le système via les deux systèmes d'injection. La préparation de la solution s'est effectuée par dilution en série de solutions pures des composés voulus. L'avantage d'utiliser des solutions

pures est que la pesée de la masse ajoutée de chaque solution pure permette de déterminer la concentration massique de chaque composé ajouté dans la solution fille. En tenant compte du volume d'air prélevé par le TD-GC-FID la concentration peut être déterminée en ppb pour chaque composé.

1.4.3.2. Comparaison des coefficients de réponse

Plusieurs tests ont ainsi été réalisés avec les deux systèmes et le coefficient de réponse pratique a été déterminé à partir de 3 à 4 mesures pour chaque expérience (

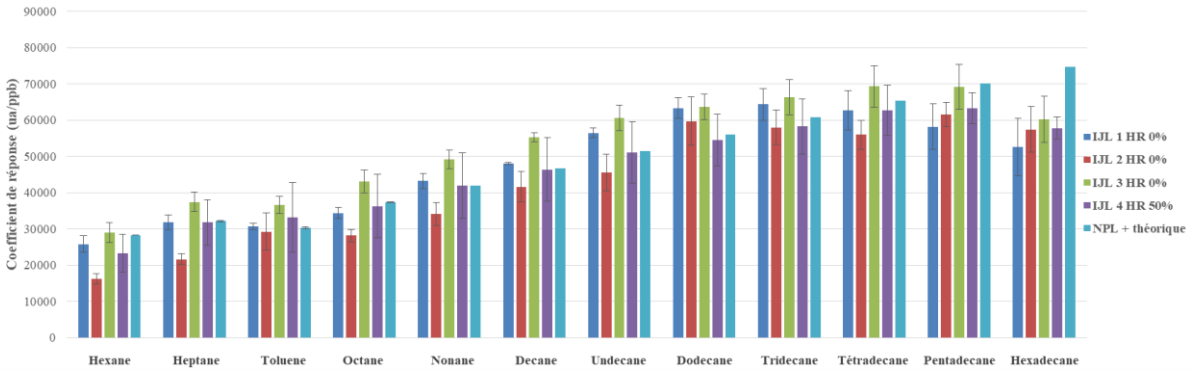


Figure 2-8 et **Figure 2-9**, les dates correspondent aux dates de préparation des solutions). La moyenne des coefficients de réponse a ensuite été calculée pour les deux systèmes d'injection. L'écart entre ces moyennes obtenues et les coefficients de réponses mesurés par la bouteille NPL obtenus théoriquement a également été déterminé suivant la formule suivante :

$$écart.rel = \frac{k_i - k_{ref}}{k_{ref}} \times 100 \qquad \text{(Eq II.4)}$$

Où *écart.rel* est l'écart relatif entre les coefficients de réponse et s'exprime en %, k_i le coefficient de réponse mesuré (en ua.ppb^{-1}) et k_{ref} le coefficient de réponse de référence (en ua.ppb^{-1}).

Aussi bien avec le système d'injection liquide chauffé qu'avec le LCU, l'écart entre le coefficient de réponse pratique et le coefficient de réponse théorique est inférieure à 12 % pour la majorité des composés (**Tableau 2-5**). Deux exceptions sont cependant observées. Tout d'abord, dans le cas de l'injecteur liquide chauffé, l'écart entre le coefficient de réponse pratique et le coefficient de réponse théorique est de -23,9 % pour l'hexadécane. Cet écart élevé peut s'expliquer par une mauvaise volatilisation de ce composé dans ce système d'injection. Concernant l'hexane, dans le cas du LCU, un écart de +26,9 % est observé avec le coefficient de réponse obtenu par l'étalon NPL. Cela s'explique par le fait que le pic de l'hexane est perturbé par un pic résiduel étant le pic du solvant. La valeur du 19/02/2019 n'a d'ailleurs pas

été prise en compte dans le calcul en raison du trop fort impact du solvant rendant la valeur aberrante. Le coefficient de réponse de l'hexane étant déterminé à l'aide de la bouteille étalon NPL, les problèmes que suscite ce composé avec le LCU sont négligeables. Ainsi, les résultats obtenus avec le LCU montrent une bonne concordance entre la théorie et la pratique en ce qui concerne le coefficient de réponse des alcanes linéaires lourds sur le TD-GC-FID.

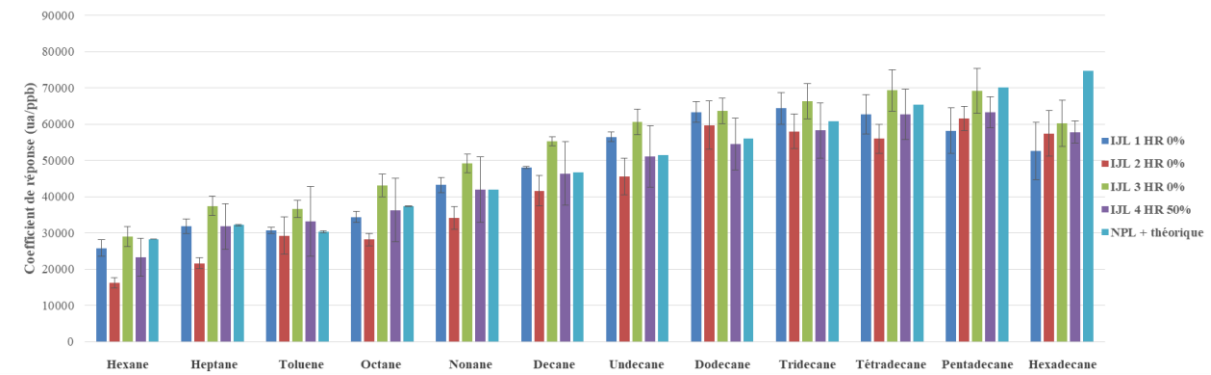


Figure 2-8 : *Coefficients de réponse obtenus avec l'étalon NPL et avec le système d'injection liquide chauffé. Pour la solution du 27/02/2019 HR l'humidité relative (HR) a été fixée à 50 % et de 0 % pour les autres solutions*

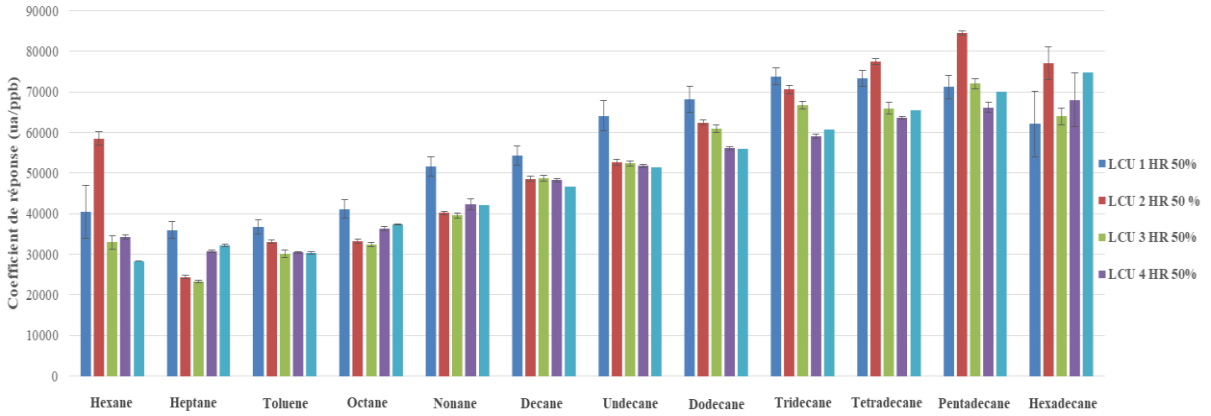


Figure 2-9 : *Coefficients de réponse obtenus avec l'étalon NPL et avec le LCU*

Tableau 2-5 : *Ecart des coefficients de réponse obtenus via les deux systèmes d'injection avec ceux obtenus à l'aide de l'étalon NPL sur la moyenne des différentes solutions*

	écart des coefficients de réponse de l'injecteur liquide avec ceux obtenus à l'aide de la NPL (en %)	**écart des coefficients de réponse du LCU avec ceux obtenus à l'aide de la NPL (en %)**
N-HEXANE	-7,9	26,9
N-HEPTANE	4,8	-11,1
TOLUENE	10,3	7,3
N-OCTANE	1,5	-4,3
N-NONANE	6,6	3,2

N-DECANE	6,8	7,0
N-UNDECANE	9,1	7,5
N-DODECANE	7,9	10,4
N-TRIDECANE	3,7	11,3
N-TETRADECANE	-0,7	11,4
N-PENTADECANE	-9,3	6,9
N-HEXADECANE	-23,9	-9,3

1.4.4. Effet mémoire du système « appareil + ligne de prélèvement »

Les composés les plus lourds mesurés peuvent s'adsorber aux parois de la ligne de prélèvement et de la ligne de transfert de l'appareil et se désorber lors des analyses suivantes. La conséquence dans ce cas est la surestimation des composés mesurés dû à une contamination des parois. C'est ce que l'on appelle l'effet mémoire qui doit être évalué. Pour ce faire, une série d'injections de mélanges gazeux générée par le LCU à partir d'une solution d'alcanes préparée au laboratoire allant de l'hexane jusqu'à l'hexadécane dilués dans le méthanol et d'air zéro sec est effectuée à une concentration des composés de 1 à 2 ppb. Lorsque le dernier prélèvement du TD-GC-FID est terminé, la voie liquide est stoppée. Ainsi, le LCU ne transmet désormais que de l'air zéro à l'appareil. L'effet mémoire a été déterminé en faisant le rapport entre l'aire du pic du composé en air zéro qui suit la dernière injection de la solution liquide et l'aire du pic du composé lors des injections de la solution liquide. Hormis pour le tetradécane, le pentadécane et l'hexadécane, tous les composés ont un effet mémoire inférieur à 5 % par rapport à l'aire de pic lors des injections liquides (**Figure 2-10**).

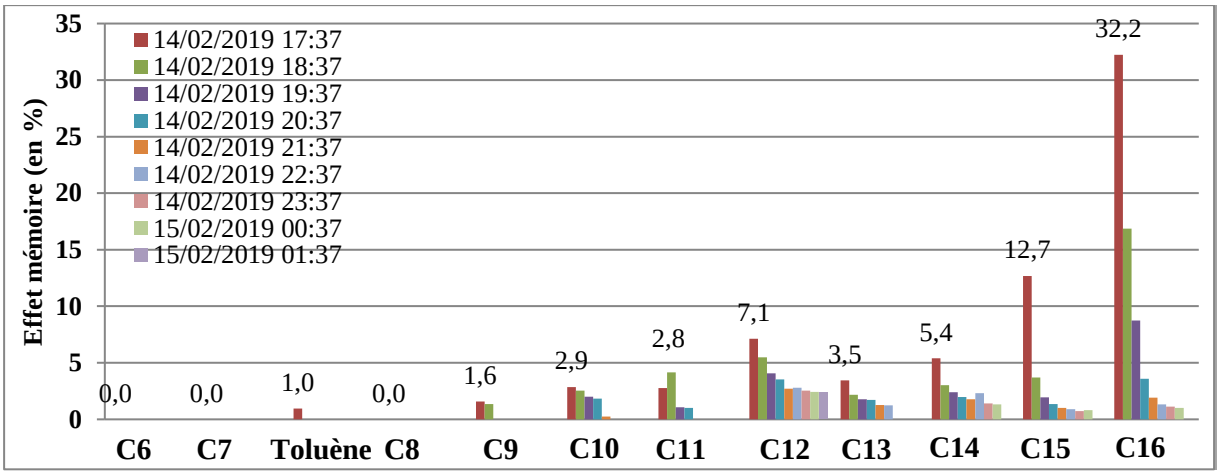


Figure 2-10 : *Effet mémoire d'une solution d'alcanes linéaires et du toluène sur le TD-GC-FID à sec*

1.4.5. Impacts de la ligne de prélèvement et du scrubber d'O_3 sur l'échantillon

Pour les composés légers mesurés par le TD-GC-2FID les problèmes posés par les effets des parois de la ligne de prélèvement sont négligeables (Hopkins et al., 2011). Cependant, il est nécessaire d'évaluer l'effet de ces derniers lorsque la mesure se fait sur des composés plus lourds comme le pentadécane et l'hexadécane.

1.4.5.1. Impact de la ligne de prélèvement

Afin de déterminer l'effet de la ligne de prélèvement sur les composés lourds, des tests ont été effectués sans et avec une ligne de prélèvement de 3 m et sans et avec une ligne de prélèvement de 1 m toutes deux en INOX traitées sulfinert. Si la ligne de prélèvement de 3 m n'a aucun réel effet sur les composés allant jusqu'au nonane, on remarque qu'un effet non négligeable de celle-ci est observé à partir du décane (**Figure 2-11**). Une réduction de la taille de la ligne de prélèvement à 1m permet une réduction du temps de résidence des composés dans la ligne ce qui a pour effet de réduire l'effet des parois et ainsi améliorer l'arrivée des composés les plus lourds sur le TD-GC-FID (**Figure 2-12**). C'est pourquoi une ligne de prélèvement de 1m en INOX sulfinert a été installée à la station Marseille Longchamp pour la campagne de mesure.

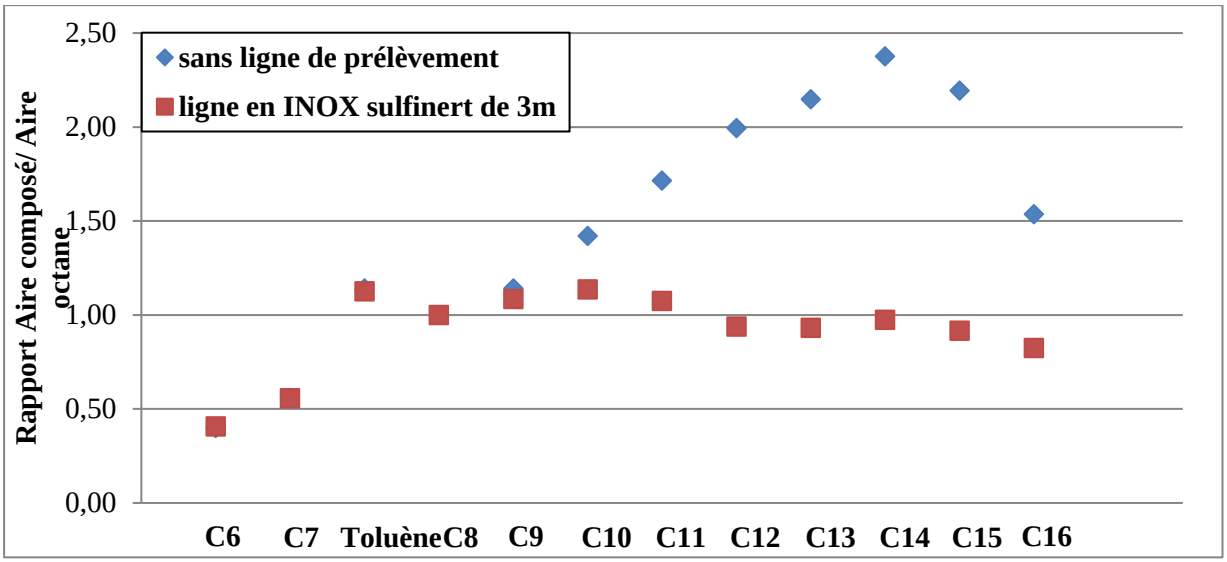


Figure 2-11 : *Effet de la ligne de prélèvement de 3m sur les alcanes linéaires allant de 6 à 16 atomes de carbone*

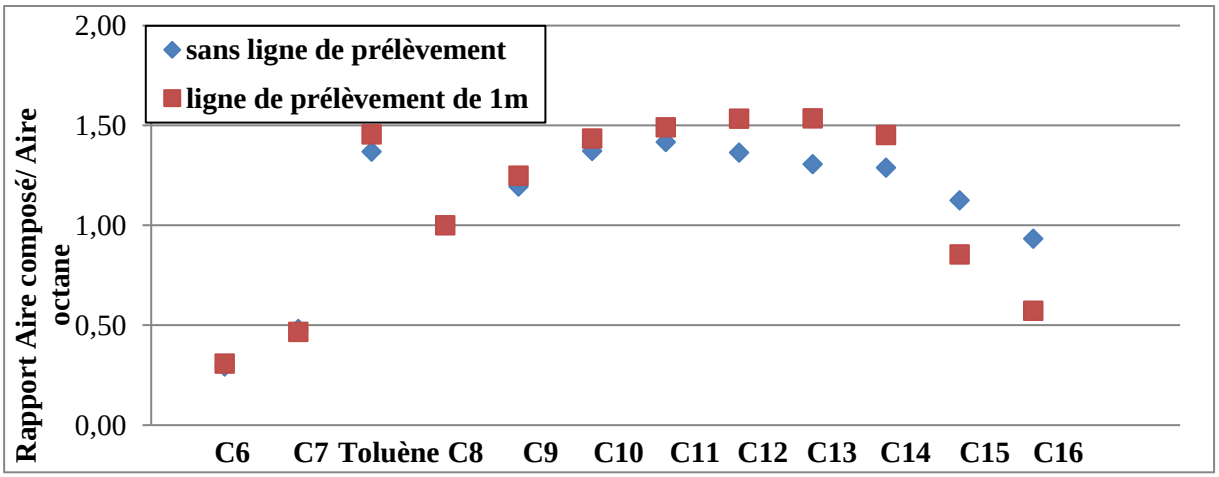


Figure 2-12 : *Effet de la ligne de prélèvement de 1m sur les alcanes linéaires allant de 6 à 16 atomes de carbone*

1.4.5.2. Impact du scrubber d'O_3

Des études ont montré l'impact de l'O_3 sur les mesures par TD-GC-FID (Plass-Dülmer et al., 2002 and references therein). Ce composé affecte notamment les mesures sur les alcènes dont l'isoprène (Bourtsoukidis et al., 2019) mais aussi les terpènes et les alcanes lourds (Detournay et al., 2011; Mermet et al., 2019). C'est pourquoi un scrubber d'O_3 a été ajouté en bout de ligne de prélèvement durant la campagne de mesure. L'étude de l'impact du scrubber sur les composés mesurés a été effectuée pour deux types de scrubber d'O_3, un scrubber au MnO_2 et un scrubber au KI dont l'efficacité a été étudiée dans les travaux cités précédemment de Detournay et al., 2011; Mermet et al., 2019. Des injections continues via le LCU d'une solution

d'alcanes linéaires allant de 6 à 16 atomes de carbone et du toluène dilués dans le méthanol ont été effectuées en condition sèche avec un scrubber inséré entre la ligne de transfert du LCU et la ligne de prélèvement du TD-GC-FID. Les tests ont été effectués avec les scrubbers à température ambiante ou chauffés à 60°C. Les résultats par rapport à l'octane, montrent que dans le cas du scrubber au MnO_2 l'adsorption des alcanes lourds augmente avec la température tandis que l'effet inverse est observé dans le cas du scrubber KI (

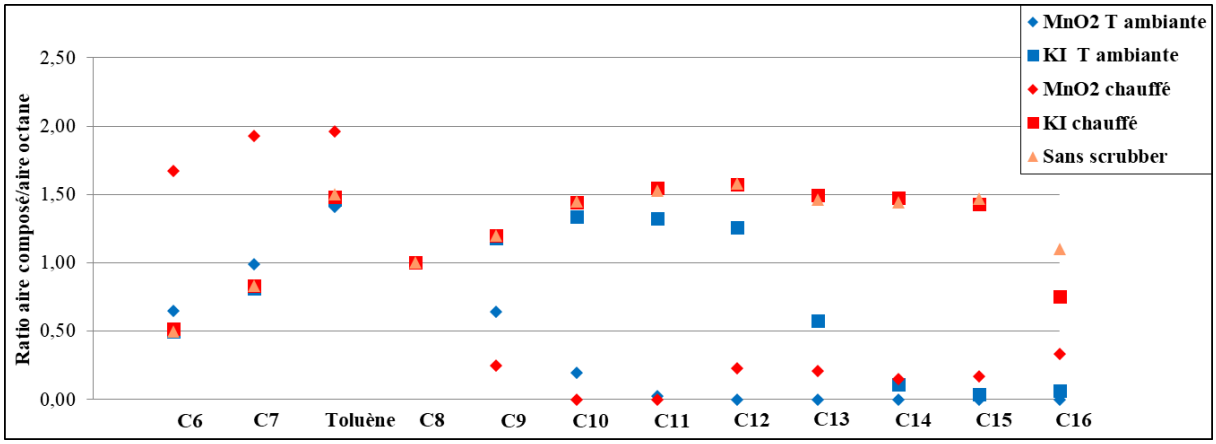


Figure 2-13).

Les mêmes tests ont été effectués à température ambiante mais en faisant varier l'humidité relative. On remarque qu'augmenter l'humidité relative permet d'atténuer l'artéfact des deux types de scrubber. Ainsi, dans le cas d'un scrubber au KI de 15 cm, en étant à température ambiante et sous une humidité relative comprise entre 60 et 80 %, les composés lourds ne sont que peu voire pas retenus en comparaison avec une injection sans scrubber (**Figure 2-14**). Par conséquent, nous avons privilégié l'utilisation d'un scrubber de KI sur le terrain.

Pour ces différents tests l'octane a été pris comme référence afin de pouvoir comparer les résultats sur plusieurs solutions liquides sans avoir de problème de variabilité inhérent à des solutions préparées à la main.

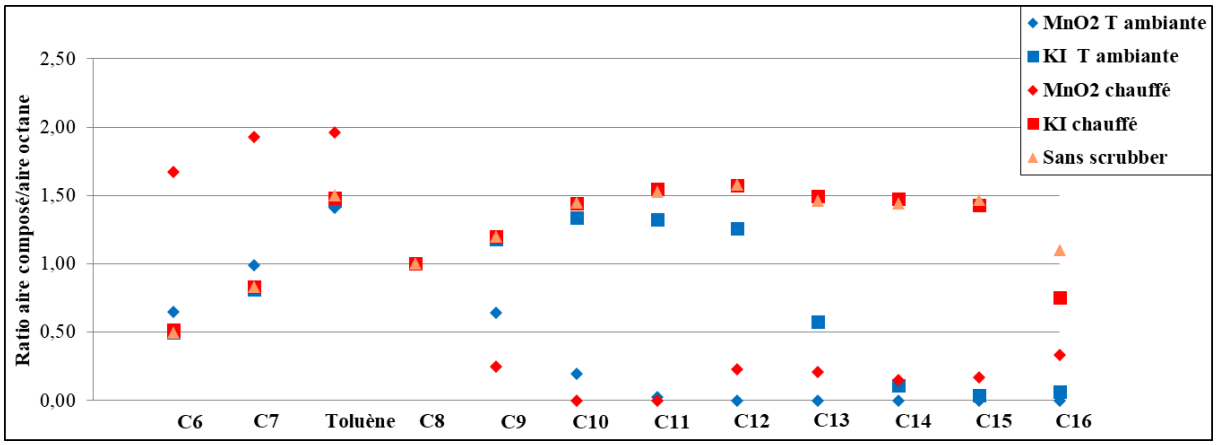


Figure 2-13 : *Comparaison des effets des scrubbers au KI et au MnO_2 sous atmosphère sèche à température ambiante et chauffé*

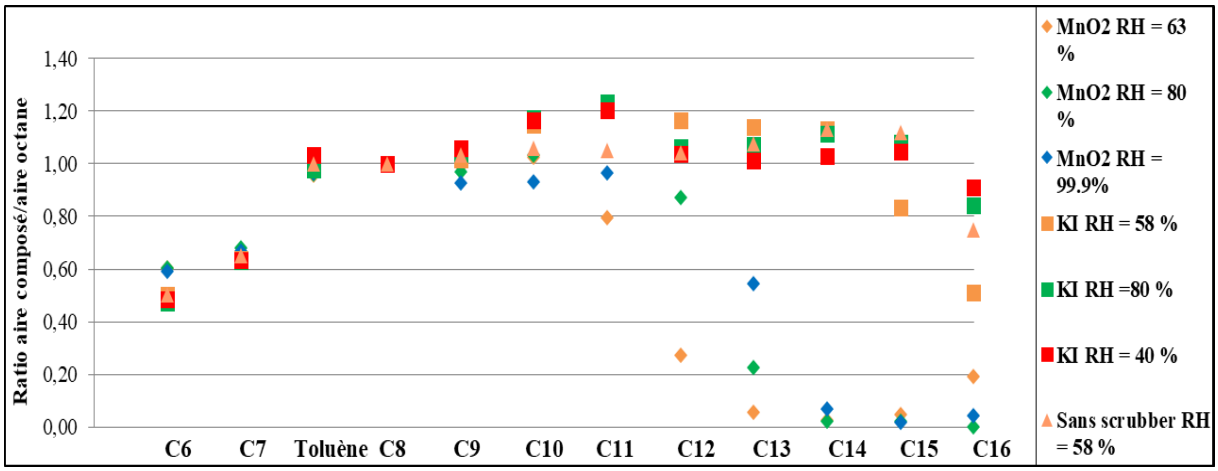


Figure 2-14 : *Comparaison des effets des scrubbers au KI et au MnO_2 à différentes humidités relatives*

2. Performances des appareils

Il est important de montrer que les méthodes de mesures utilisées sont adaptées pour atteindre les objectifs scientifiques des travaux. De même l'interprétation objective des données nécessite une bonne connaissance des performances métrologiques telles que la répétabilité, la reproductibilité des instruments ou encore les limites de détection.

2.1. Méthode d'étalonnage des instruments

Afin de vérifier l'évolution du coefficient de réponse des instruments sur un an et demi de campagne, des étalonnages ont été effectués tous les 1 mois ½. La carte de contrôle établie

prend en compte les coefficients de réponse calculés pour chaque composé présent dans la bouteille NPL. Pour la détermination des concentrations mesurées en air ambiant, un même coefficient de réponse a été utilisé jusqu'à ce qu'un écart de plus de 5 % soit observé entre ce coefficient de réponse et le coefficient nouvellement déterminé. Dans ce cas, les concentrations en air ambiant étaient calculées avec ce nouveau coefficient de réponse. Ainsi, la **Figure 2-15** montre le cas du coefficient de réponse du toluène pour le TD-GC-FID. Une différence supérieure à 5 % est observée entre le coefficient de réponse mesuré le 20/03/2019 et celui mesuré le 19/06/2019. Pour les concentrations mesurées à partir du 19 juin 2019 le coefficient de réponse nouvellement obtenu est utilisé afin d'être le plus proche possible de la concentration vraie.

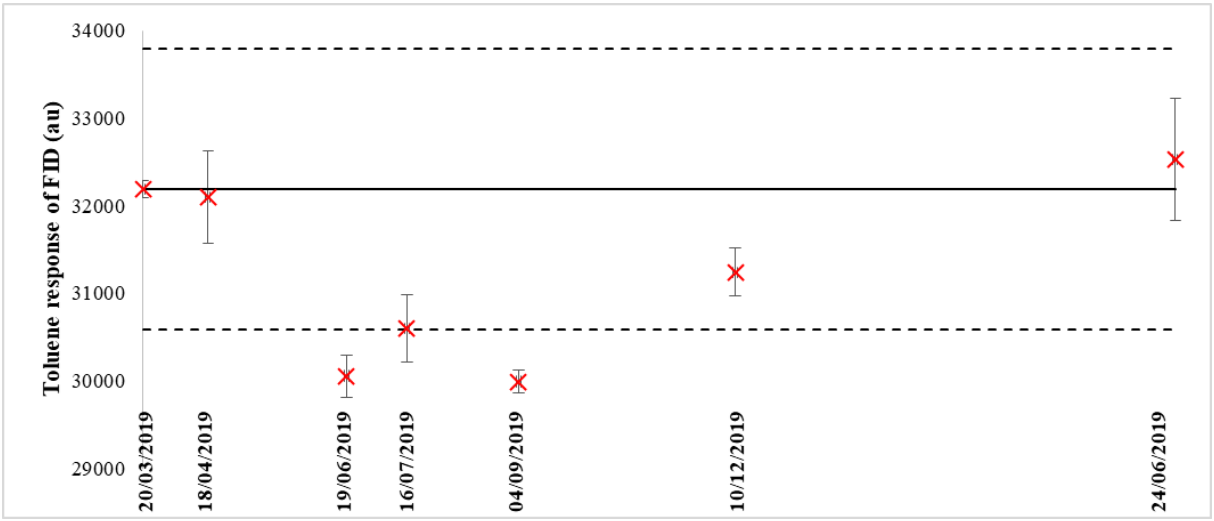


Figure 2-15 : *Coefficient de réponse du toluène obtenu avec le TD-GC-FID à partir du gaz étalon de la bouteille NPL. Les barres correspondent aux écarts-types. Les lignes correspondent au facteur de réponse obtenu le jour de l'installation de l'appareil, le 20 mars 2019 ± 5%*

2.2.Répétabilité des instruments

Au début de la campagne annuelle et tous les 1 mois ½ environ, la répétabilité et la reproductibilité ont été évaluées à l'aide d'un mélange gazeux étalon certifié par le NPL sur les deux instruments (les compositions et concentrations des différentes bouteilles étalon utilisées au cours de la campagne sont disponibles en annexe 3). Le coefficient de variation du composé i est exprimé en % et se calcule comme suit :

$$CV_i = \frac{\sigma_i}{M_i} \times 100 \qquad \text{(Eq II.5)}$$

Où σ_i est l'écart-type de toutes les mesures du composé i (en ppb).

M_i est la moyenne de toutes les mesures du composé i (en ppb).

Les **Tableau 2-6** et

	20/03/19	18/04/19	20/06/19	16/07/19	04/09/19	01/10/19	11/12/19	24/06/20
Ethane	2,3	0,6	7,2	3,7	7,6	1,6	12,4	2,1
Ethylène	1,3	4,8	6,3	3,3	6,1	2,4	6,7	2,4
Propane	2,7	5,6	3,6	3,1	4,2	2,1	10,2	3,1
Propène	1,7	2,5	2,1	19,1	5,1	1,6	1,8	1,5
Isobutane	0,4	2,0	2,9	2,1	4,1	0,9	12,2	0,3
Butane	0,1	1,0	3,4	3,5	3,2	1,4	9,7	0,3
Acétylène	1,5	1,2	6,3	1,3	7,5	1,4	5,5	0,6
Trans-2-butène	0,5	0,4	4,5	4,3	2,5	1,3	8,2	1,7
1-butène	0,8	1,8	4,6	3,1	2,2	1,5	11,6	1,2
Cis-2-butène	0,3	1,4	3,2	4,4	2,2	2,1	10,0	1,1
Isopentane	0,4	2,9	3,2	1,2	6,8	1,6	21,9	1,8
Pentane	0,4	3,4	2,8	1,7	4,4	0,8	8,0	0,6
1,3-butadiène	0,2	2,0	4,1	2,5	2,6	1,3	15,5	2,4
Trans-2-pentène	0,6	4,1	5,9	3,6	6,0	3,5	12,5	0,8
1-pentène	1,3	4,0	6,2	13,0	3,7	3,2	10,3	6,0
Isoprène	1,9	4,2		4,5	5,1	3,0	9,9	10,0
2-methylpentane	3,6	4,1	2,2	1,1	8,3	0,6	8,0	1,0
Hexane	5,8			1,4	8,7	8,0	9,9	3,7
Benzène	3,2	0,3	3,6	2,7	4,7	3,3	4,1	9,2
Isooctane	1,1	0,2	2,7	3,6	8,9	0,9	3,1	1,4
Heptane	1,2	0,4	2,7	2,0	9,8	0,2	3,6	1,2
Toluène	1,3	1,0	2,7	1,1	10,2	2,2	2,7	0,5
Octane	0,7	1,4	2,6	2,6	5,7	0,9	5,4	0,9
Ethylbenzène	3,1	1,9	3,2	4,1	8,2	1,1	3,2	0,5
m,p-xylènes	2,4	1,4	3,5	4,2	5,9	1,4	9,3	0,2
o-xylène	2,0	3,0	3,4	5,2	6,2	1,9	10,1	0,4
1,3,5-trimethylbenzène	1,6	0,3	3,7		3,2	0,6	17,1	10,4
1,2,4-trimethylbenzène	7,9	1,8	4,1	18,7	2,0	0,3	17,1	1,7
1,2,3-trimethylbenzène	4,4	3,0	4,6		2,3	1,4		9,0

Tableau 2-7 présentent la répétabilité, du TD-GC-2FID et du TD-GC-FID respectivement, sur 5 réplicas à partir de la bouteille étalon NPL effectuées tout au long de la campagne. Concernant le TD-GC-2FID, les coefficients de variations sont inférieurs à 5 % pour la grande majorité des composés lors des différentes calibrations effectuées hormis pour la calibration de décembre 2019 où la majorité des composés ont un coefficient de variation supérieur à 5%. Cette différence pour cette calibration en particulier s'explique par des travaux de maintenance sur l'appareil à cette période (changement de piège et changement de vanne de split) et donc un système pas encore totalement stabilisé au moment de la calibration.

Tableau 2-6 : *Coefficient de variation du TD-GC-2FID pour chaque composé calculé tout au long de la campagne (en %)*

	20/03/19	18/04/19	19/06/19	16/07/19	04/09/19	10/12/19	24/06/20
2-methylpentane	0,3	2,8	1,8	1,4	0,4	1,0	0,5
Hexane	0,4	3,5	3,7	0,8	0,2	0,9	1,0
Benzène	0,8	2,4	0,7	0,3	0,4	0,9	1,6

Isooctane	0,2	2,1	0,8	1,7	0,1	0,5	0,2
Heptane	0,2	1,4	0,7	0,4	0,1	0,8	0,3
Toluène	0,3	1,6	0,8	1,2	0,4	0,9	2,1
Octane	0,3	1,9	0,9	0,7	0,1	0,6	0,4
Ethylbenzène	0,6	1,4	0,5	0,6	1,1	0,2	1,1

	20/03/19	**18/04/19**	**20/06/19**	**16/07/19**	**04/09/19**	**01/10/19**	**11/12/19**	**24/06/20**
Ethane	2,3	0,6	7,2	3,7	7,6	1,6	12,4	2,1
Ethylène	1,3	4,8	6,3	3,3	6,1	2,4	6,7	2,4
Propane	2,7	5,6	3,6	3,1	4,2	2,1	10,2	3,1
Propène	1,7	2,5	2,1	19,1	5,1	1,6	1,8	1,5
Isobutane	0,4	2,0	2,9	2,1	4,1	0,9	12,2	0,3
Butane	0,1	1,0	3,4	3,5	3,2	1,4	9,7	0,3
Acétylène	1,5	1,2	6,3	1,3	7,5	1,4	5,5	0,6
Trans-2-butène	0,5	0,4	4,5	4,3	2,5	1,3	8,2	1,7
1-butène	0,8	1,8	4,6	3,1	2,2	1,5	11,6	1,2
Cis-2-butène	0,3	1,4	3,2	4,4	2,2	2,1	10,0	1,1
Isopentane	0,4	2,9	3,2	1,2	6,8	1,6	21,9	1,8
Pentane	0,4	3,4	2,8	1,7	4,4	0,8	8,0	0,6
1,3-butadiène	0,2	2,0	4,1	2,5	2,6	1,3	15,5	2,4
Trans-2-pentène	0,6	4,1	5,9	3,6	6,0	3,5	12,5	0,8
1-pentène	1,3	4,0	6,2	13,0	3,7	3,2	10,3	6,0
Isoprène	1,9	4,2		4,5	5,1	3,0	9,9	10,0
2-methylpentane	3,6	4,1	2,2	1,1	8,3	0,6	8,0	1,0
Hexane	5,8			1,4	8,7	8,0	9,9	3,7
Benzène	3,2	0,3	3,6	2,7	4,7	3,3	4,1	9,2
Isooctane	1,1	0,2	2,7	3,6	8,9	0,9	3,1	1,4
Heptane	1,2	0,4	2,7	2,0	9,8	0,2	3,6	1,2
Toluène	1,3	1,0	2,7	1,1	10,2	2,2	2,7	0,5
Octane	0,7	1,4	2,6	2,6	5,7	0,9	5,4	0,9
Ethylbenzène	3,1	1,9	3,2	4,1	8,2	1,1	3,2	0,5
m,p-xylènes	2,4	1,4	3,5	4,2	5,9	1,4	9,3	0,2
o-xylène	2,0	3,0	3,4	5,2	6,2	1,9	10,1	0,4
1,3,5-trimethylbenzène	1,6	0,3	3,7		3,2	0,6	17,1	10,4
1,2,4-trimethylbenzène	7,9	1,8	4,1	18,7	2,0	0,3	17,1	1,7
1,2,3-trimethylbenzène	4,4	3,0	4,6		2,3	1,4		9,0

Tableau 2-7 : *coefficient de variation du TD-GC-FID pour chaque composé calculé tout au long de la campagne (en %)*

2.3.Limite de détection des appareils

La limite de détection correspond à la plus faible concentration détectable par un appareil. Cette dernière s'obtient de différentes façons :

- Elle peut être obtenue par une méthode graphique consistant à mesurer la hauteur nette du bruit de fond en soustrayant le bruit de fond minimum au bruit de fond maximum ainsi que la hauteur du pic du composé dont la limite de détection est mesurée. A partir de ces mesures, l'équation II.6 peut être appliquée afin d'en déterminer une limite de détection.

$$LD_i = \frac{3 \times H_{BF} \times C_i}{H_i} \qquad \text{(Eq II.6)}$$

Où LD_i (en ppb) représente la limite de détection pour le composé i, H_{BF} la hauteur nette du bruit de fond, C_i la concentration du composé i lors d'une mesure en air ambiant (en ppb) et H_i la hauteur du pic du composé i.

La limite de détection des différentes espèces déterminée pour les deux appareils est présentée **Tableau 2-8**.

Hormis pour les composés C2 – C3, les limites de détection déterminées pour les deux appareils sont inférieures à 15 ppt et permettent d'assurer la mesure des composés en air ambiant en zone urbaine. Les limites de détection de 104 ppt pour l'éthane et 102 ppt pour le propane s'expliquent par la faible réponse des composés constitués de peu d'atomes de carbone mais ne sont pas rédhibitoires compte tenue des niveaux atmosphérique moyens observés pour ces composés (Debevec et al., 2021).

Tableau 2-8 : *Limite de détection des composés mesurés par les deux appareils*

	TD-GC-2FID Perkin-Elmer	**TD-GC-FID Chromatotec**
Composés	**Limite de détection (en ppt)**	**Limite de détection (en ppt)**
Ethane	104	
Ethylène	45	
Propane	102	
Propène	35	
Isobutane	10	
Butane	9	
Acétylène	65	
Trans-2-butène	10	
1-butène	9	
Cis-2-butène	9	
Isopentane	7	
Pentane	9	
1,3-butadiène	10	
Trans-2-pentène	12	
1-pentène	12	
2-methylpentane	15	7
Hexane	13	9
Benzène	14	12
Isooctane	9	11
Heptane	12	12
Toluène	11	10
Octane	9	8
Ethylbenzène	12	7
m,p-xylènes	16	8
o-xylène	13	7
1,3,5-trimethylbenzène	9	11
1,2,4-trimethylbenzène	10	9
1,2,3-trimethylbenzène	12	12

3. Assurance qualité des mesures

Avant de traiter les données obtenues il est nécessaire de les valider et de s'assurer de leur qualité. Afin d'évaluer la qualité des mesures, plusieurs procédures sont effectuées. Tout d'abord, la détermination de données soupçonnées d'être des valeurs aberrantes se fait par l'examen de la distribution log normale des valeurs. Il s'agit ensuite de vérifier les chromatogrammes des appareils d'une part, et par la comparaison de l'évolution temporelle d'un même composé mesurés communément sur les deux appareils d'autre part. L'inter-comparaison entre deux isomères sur un même appareil est également utilisée pour s'assurer de la robustesse de nos mesures.

3.1. Application de la loi log-normale

Il est considéré que les logarithmes des données d'observations suivent une loi normale centrée sur la moyenne de ces logs, et que 99 % des données considérées comme « normales » sont comprises entre $m_i - 4\,\sigma_i$ et $m_i + 4\,\sigma_i$ où m_i est la moyenne des logs d'une variable i, dans notre cas la concentration d'un composé i, et σ_i l'écart-type des logs de cette même variable i. Les chromatogrammes dont les valeurs sont soupçonnées d'être aberrantes c'est-à-dire en dehors de l'intervalle +/- 4 σ_i, sont vérifiés afin de s'assurer qu'il n'y a pas eu d'erreur d'intégration du composé. S'ensuit pour les espèces mesurées par les deux instruments, une inter-comparaison afin de vérifier s'ils sont en accord ou non.

3.2. Comparaison de l'évolution temporelle des TD-GC-FID on-line

La comparaison des mesures entre les instruments est un axe important du contrôle d'assurance qualité des données. En effet, les deux instruments prélevant sur la même période à partir d'une même ligne de prélèvement et sur une même durée de 30 minutes devraient donner des résultats similaires (**Figure 2-16**). On remarque ainsi que concernant le toluène, les concentrations mesurées entre les deux appareils sont similaires tout au long de la campagne avec une légère surestimation du TD-GC-2FID entre mi-octobre et mi-novembre 2019 ainsi qu'entre mi-avril et début mai 2020.

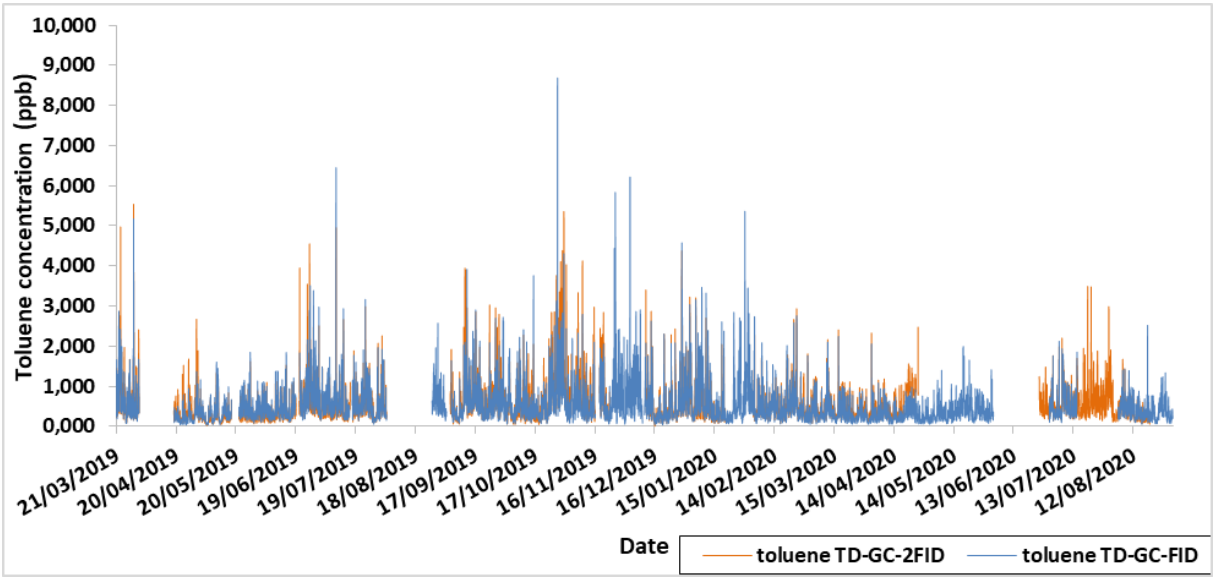


Figure 2-16 : *Concentrations mesurées en toluène par les deux appareils durant toute la campagne*

Le **Tableau 2-9** présente l'inter-comparaison entre les deux TD-GC-FID sur toute la campagne pour quelques composés. La colonne nommée « a » représente la pente de la droite TD-GC-2FID = f(TD-GC-FID) et b l'ordonnée à l'origine. Enfin, r^2 représente le coefficient de détermination de la régression linéaire. Dans un premier temps, si l'on s'intéresse au coefficient de détermination on remarque que la plupart des HCNM ont un bon r^2 entre les deux appareils tout comme des concentrations proches caractérisées par une pente proche de 1. Pour certains composés le coefficient de détermination est inférieur à 0,7 entre les deux appareils. Cela concerne l'hexane, l'isooctane et les triméthylbenzènes. Il s'agit de composés ayant de faibles concentrations, exception faite de l'hexane dont la raison est la présence occasionnelle d'un composé non identifié co-éluant avec le pic d'hexane sur le TD-GC-2FID. Les pentes de comparaison entre les deux instruments sont pour la plupart supérieures à 0,7 hormis pour l'hexane et le 1,2,3-trimethylbenzène. Ce dernier, en plus d'être mesuré à de faibles concentrations, présente un temps de rétention proche de celui du limonène. Ainsi, une part de limonène est potentiellement présente dans les concentrations en 1,2,3-trimethylbenzène mesurées.

Tableau 2-9 : *Résultats de l'intercomparaison des deux instruments sur la durée de la campagne*

Composés	**a**	**b**	**r^2**
Hexane	0,56	-0,005	0,59
Isooctane	1,00	0,005	0,66
Heptane	0,80	0,020	0,73
Toluène	0,77	0,100	0,81
Ethylbenzène	0,93	0,022	0,80
m,p-xylènes	0,84	0,054	0,81
o-xylène	0,89	0,025	0,77
1,3,5-trimethylbenzène	1,03	0,020	0,55
1,2,4-trimethylbenzène	0,88	0,021	0,69
1,2,3-trimethylbenzène	0,48	0,005	0,57

3.3. Inter-comparaison d'isomères sur un même appareil

Certains composés mesurés par l'appareil ont une même formule brute mais un agencement différent, ce sont des isomères. Ces derniers sont en général émis par des sources communes et covarient. Ainsi, en observant la régression linéaire entre ces isomères il est possible, d'une part d'observer la présence ou non de valeurs aberrantes en cas de présence de points isolés sur ladite régression, d'autre part d'observer la présence ou non d'une avarie instrumentale dans le cas de l'apparition d'un double faisceau par exemple. Ainsi, la **Figure 2-17** montre la régression linéaire obtenue entre les concentrations en m,p-xylènes et en o-xylène mesurées par le TD-GC-FID durant toute la campagne. Elle indique une très bonne corrélation entre ces deux espèces.

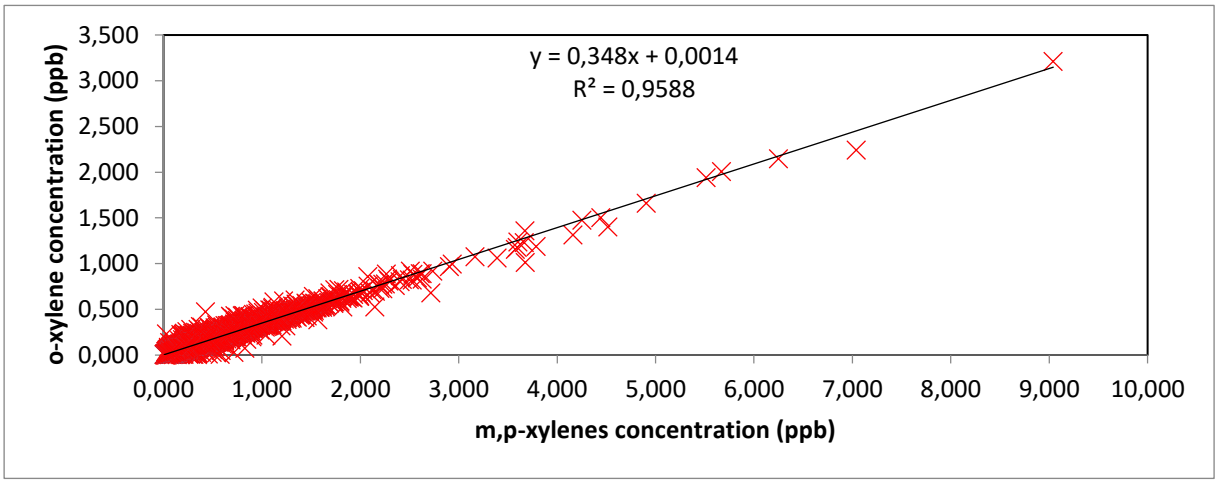


Figure 2-17 : *Régression linéaire des concentrations en m,p-xylènes et en o-xylène mesurées par le TD-GC-FID durant toute la campagne*

3.4.Les incertitudes sur la mesure

Le calcul des incertitudes est une étape très importante dans l'évaluation de la qualité des données. Un instrument ne donne pas toujours exactement la valeur vraie d'une concentration mesurée en raison d'erreurs qui peuvent être spécifiques à l'instrument ou extérieures à ce dernier. Le calcul des incertitudes permet de donner un intervalle dans lequel se situe la valeur vraie de ce qui est mesuré. Les erreurs sont soit aléatoires, soit systématiques et sont calculées suivant une méthodologie basée sur le guide d'expression des incertitudes (GUM) reprise par la norme ISO/CEI 98-3:2008 et adaptée spécifiquement pour la mesure des COV dans le cadre de l'infrastructure de recherche ACTRIS (Aerosol, Clouds and Trace gases Research InfraStructure) (Hoerger et al., 2015). Le carré de l'incertitude globale est la somme des variances liées aux erreurs aléatoires $\Delta x^2_{aléa}$ et systématiques Δx^2_{sys} :

$$\Delta x^2 = \Delta x^2_{aléa} + \Delta x^2_{sys} \qquad \text{(eq II.8)}$$

L'incertitude globale est au final étendue avec un facteur de recouvrement k = 2 pour un intervalle de confiance à 95%.

L'incertitude liée aux erreurs aléatoires est une erreur sur laquelle nous n'avons aucun contrôle de par son caractère aléatoire et correspond à la répétabilité de l'appareil de mesure. Elle est déterminée de la façon suivante :

$$\Delta x^2_{aléa} = \frac{LD_i^2}{9} + (C_i \times \sigma_x^{rel})^2 \qquad \text{(eq II.9)}$$

Où $\Delta x^2_{aléa}$ est la variance liée à l'erreur aléatoire, LD_i la limite de détection de l'instrument pour le composé i, Ci la concentration mesurée du composé i et σ^{rel}_x l'écart-type relatif des échantillons x pour l'espèce i. La limite de détection est prise en compte pour considérer une incertitude relative grandissante à l'approche du bruit de fond de l'instrument.

Les erreurs systématiques sont les erreurs dues à la calibration de l'appareil de mesure $\Delta\chi_{cal}$, à l'intégration des pics $\Delta\chi_{int}$ ainsi qu'à l'incertitude sur le blanc $\Delta\chi_{blanc}$.

Ainsi, l'erreur systématique au carré s'obtient en additionnant les variances liées aux erreurs précitées (eq II.10).

$$\Delta\chi^2_{sys} = \Delta\chi^2_{cal} + \Delta\chi^2_{int} + \Delta\chi_{blanc}{}^2 \qquad \text{(eq II.10)}$$

➢ Erreur sur la calibration

L'erreur liée à la calibration se calcule suivant l'équation II.11.

$$\Delta\chi^2_{cal} = \left(\frac{A_i \times V_{cal}}{A_{i,cal} \times V_{ech}} \times \delta_{cal}\right)^2 \quad \text{(eq II.11)}$$

Où $\Delta\chi_{cal}$ est l'erreur liée à la calibration, A_i l'aire du composé i, $V_{cal} = V_{ech}$ les volumes prélevés lors de la calibration et pour l'échantillon, $A_{i,cal}$ l'aire du composé i lors de la calibration et δ_{cal} l'incertitude attribuée aux COV de l'étalon certifié.

➢ Erreur sur l'intégration

L'erreur sur l'intégration représente les différences entre l'intégration considérée comme optimale et les intégrations effectuées sur chaque chromatogramme pour chaque composé. Cette erreur est quasi nulle si les pics sont bien séparés et symétriques mais peut avoir son importance dans le cas de pics se chevauchant ou de pics asymétriques. Cette erreur s'obtient à partir de l'équation II.12.

$$\Delta\chi^2_{int} = \left(\frac{f_{cal}}{V_{ech}} \times \delta A_{ech}\right)^2 + \left(\frac{A_{ech} \times V_{cal} \times C_{cal}}{V_{ech} \times A^2_{cal}} \times \delta A_{cal}\right)^2 \quad \text{(eq II.12)}$$

Avec :

$$f_{cal} = \frac{V_{cal} \times C_{cal}}{A_{cal} - A_{blanc}} \quad \text{(eq II.13)}$$

$$\delta A_{ech} = \frac{A_{ech,max} - A_{ech,min}}{6} \quad \text{(eq II.14)}$$

$$\delta A_{cal} = \frac{A_{cal,max} - A_{cal,min}}{6} \quad \text{(eq II.15)}$$

Où $\Delta\chi_{int}$ est l'erreur sur l'intégration, f_{cal} est le facteur de calibration pour chaque composé, $V_{cal} = V_{ech}$ le volume prélevé pour chaque échantillon, A_{cal} l'aire du pic de l'étalon, A_{blanc} l'aire du pic du blanc, δA_{ech} et δA_{cal} l'erreur sur l'intégration des pics des échantillons et de l'étalon, C_{cal} la concentration de l'étalon et A_{ech} et A_{cal} l'aire des pics des échantillons et de l'étalon.

➢ Erreur sur le blanc

Cette erreur a pour but d'évaluer l'incertitude sur les faibles teneurs mesurées dans les échantillons d'air zéro. Elle se détermine à l'aide de l'équation II.16.

$$\Delta\chi^2_{blanc} = \left(\sigma_{blanc} \times \frac{1}{\sqrt{n-1}}\right)^2 \quad \text{(eq II.16)}$$

Où $\Delta\chi_{blanc}$ est l'erreur sur le blanc, σ_{blanc} est l'écart-type sur les différentes mesures de blanc pour chaque composé considéré et n le nombre de mesures effectuées.

Les médianes des concentrations et des incertitudes étendues relatives des différents composés calculées durant la campagne sont présentées dans le **Tableau 2-10**. L'incertitude relative est dépendante de la concentration d'un composé. Ainsi, un composé mesuré à de très faibles teneurs comme le trans-2-pentène ou le 1-pentène aura une incertitude étendue relative très élevée. De manière générale, les composés majoritaires ont une incertitude étendue relative comprise entre 5 et 30 %. Aussi, pour la majorité des composés, les différences sur les médianes des concentrations observées entre les deux appareils sont comprises dans les incertitudes. Quelques valeurs sont cependant à mettre en avant. Il y a une surestimation marquée de l'hexane par le TD – GC – 2FID due à une coélution avec un composé non déterminé et non observé sur le TD – GC – FID. L'isooctane est surévalué sur le TD – GC – FID en raison d'une séparation avec le trichloroéthylène pas toujours idéale.

Tableau 2-10 : *moyenne des incertitudes étendues relatives mesurés par les instruments durant la campagne de mesure (en %)*

	C2 – C9 TD-GC-2FID		**C6 – C16 TD-GC-FID**	
	médiane des concentrations (en ppb)	Médiane des incertitudes étendues relatives (en %)	médiane des concentrations (en ppb)	Médiane des incertitudes étendues relatives (en %)
Ethane	1,752	20,1		
Ethylène	0,356	19,0		
Propane	0,779	22,9		
Propène	0,101	31,1		
Isobutane	0,479	11,1		
Butane	0,906	8,5		
Acétylène	0,308	23,8		
Trans-2-butène	0,031	33,9		
1-butène	0,062	15,6		
Cis-2-butène	0,027	30,5		
Isopentane	0,540	6,9		
Pentane	0,241	8,0		
1,3-butadiène	0,022	42,0		
Trans-2-pentène	0,010	70,7		
1-pentène	0,010	98,6		
2-methylpentane	0,141	19,8	0,213	7,6
Hexane	0,139	25,2	0,075	14,5
Benzène	0,187	13,9	0,135	8,0
Isooctane	0,010	44,2	0,023	34,6
Heptane	0,022	37,6	0,046	18,7
Toluène	0,346	13,6	0,370	4,4
Octane	0,010	81,8	0,013	39,5
Ethylbenzène	0,052	34,8	0,068	8,4
m+p-xylènes	0,213	16,8	0,253	4,0
o-xylène	0,076	25,7	0,085	9,0
1,3,5-trimethylbenzène	0,014	75,1	0,025	30,6
1,2,4-trimethylbenzène	0,050	29,4	0,066	11,2
1,2,3-trimethylbenzène	0,052	28,3	0,029	30,3

Les contributions de chaque terme d'erreur à ces incertitudes étendues relatives sont présentées sur les **Figure 2-18** et **Figure 2-19**. Pour la majorité des composés, l'erreur prédominante est l'erreur sur la répétabilité sur les deux appareils de mesure. Il s'agit d'une erreur aléatoire liée à la précision de l'appareil et peu d'actions peuvent être entreprises pour la réduire. Sur le TD-GC-2FID, une forte contribution de l'erreur sur l'intégration est observée pour les composés à 2 et 3 atomes de carbone. Cela est dû à l'asymétrie des pics des composés les plus légers qui accentue cette erreur. Enfin, l'erreur sur le blanc contribue fortement à l'incertitude étendue relative pour le benzène en raison d'un artefact. Aussi bien sur le TD-GC-2FID que sur le TD-GC-FID une contribution plus importante de l'erreur sur la calibration est observée pour les composés majoritaires. Ces composés étant mesurés à de fortes concentrations, l'aire des pics correspondants est élevée. Or, comme vu sur l'équation II.10, l'aire du composé i influence l'erreur sur la calibration. Ainsi, plus la concentration mesurée d'un composé est importante plus le rapport $\frac{A_i}{A_{i,cal}}$ sera élevé ce qui a pour effet d'augmenter l'erreur sur la calibration.

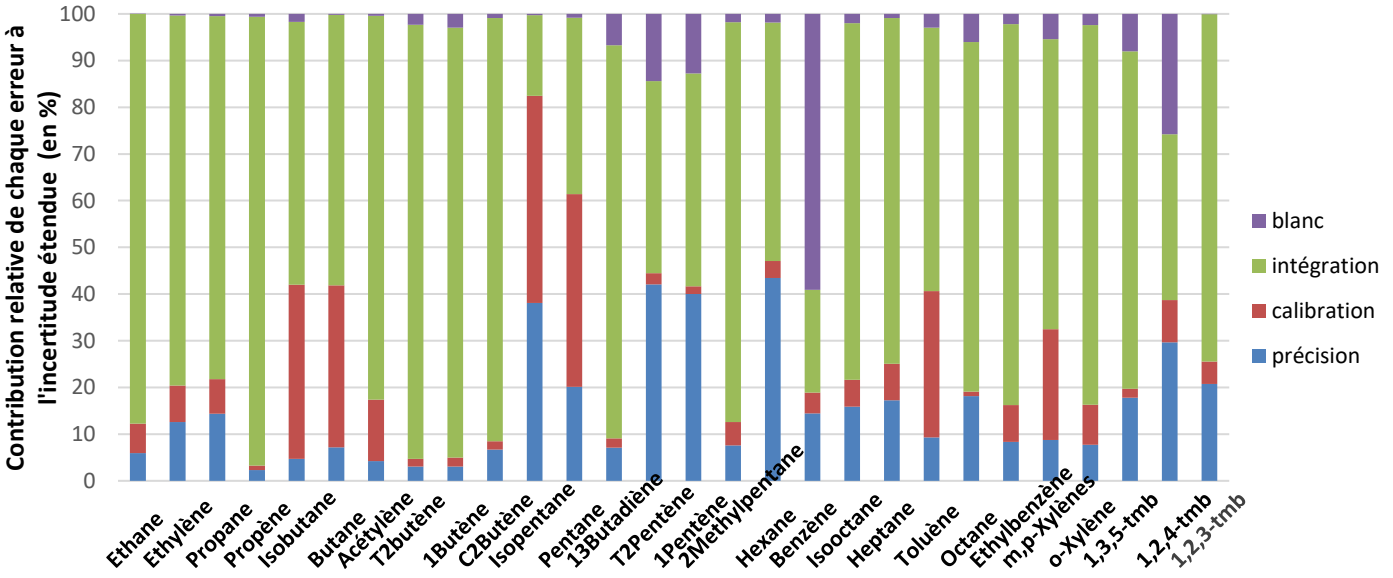


Figure 2-18 : *Contribution relative des différentes erreurs sur l'incertitude étendue pour le TD-GC-2FID*

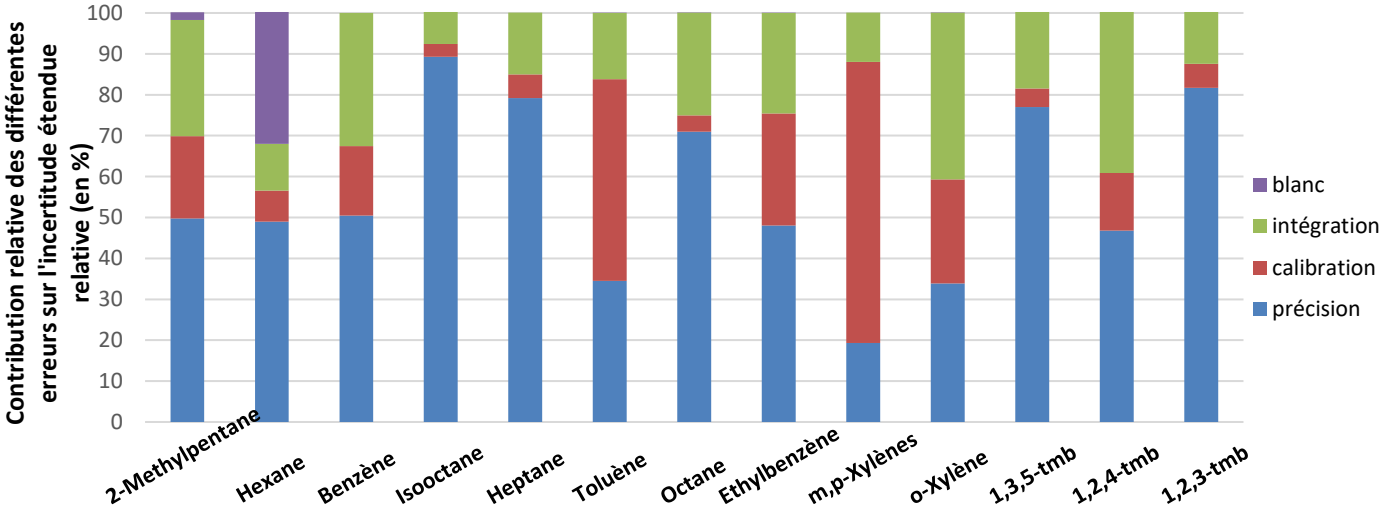


Figure 2-19 : *Contribution relative des différentes erreurs sur l'incertitude étendue pour le TD-GC-FID*

Pour les composés dont le coefficient de réponse a été déterminé de manière théorique faute d'étalon, l'incertitude n'a pas été calculée mais estimée à partir de composés pour lesquels l'incertitude a pu être calculée. Afin d'effectuer l'estimation la plus juste possible le composé utilisé comme référence doit respecter au mieux les trois règles suivantes :

- Le composé de référence doit suivre un comportement similaire ou très proche du composé pour lequel l'incertitude est à déterminer
- Les concentrations mesurées du composé de référence doivent être du même ordre de grandeur que celles du composé pour lequel l'incertitude est à déterminer

- Si possible, le composé de référence doit avoir un temps de rétention proche de celui du composé dont l'incertitude est à déterminer

Une fois que ces règles ont été appliquées et qu'un composé de référence a été attribué à chacun des composés dont l'incertitude est à déterminer, la médiane mensuelle de l'incertitude étendue relative du composé de référence a été appliquée au composé pour lequel l'incertitude est à déterminer. Ainsi, par exemple, si la médiane mensuelle de l'incertitude étendue relative du 1-pentène est de 58 % pour un certain mois, alors elle sera de 58 % pour le cis-2-pentène pour ce même mois. La liste des composés aux incertitudes déterminées ainsi que les composés de référence qui leurs sont associés sont présentés **Tableau 2-11**.

Tableau 2-11 : *Liste des composés aux incertitudes déterminées et composés de références qui leurs sont associés*

Composés	Références
Isobutène	1-butène
Néopentane	Trans-2-butène
Propyne	Acétylène
3-méthylbutène	1-pentène
2-methyl-1-butène	Trans-2-pentène
2-méthyl-2-butène	Trans-2-pentène
Cis-2-pentène	1-pentène
Butyne	1-pentène
Cyclopentène	Hexane
Cyclopentane	Hexane
2,2-diméthylbutane	2-méthylpentane
3-méthylpentane	Hexane
Héxène	Hexane
2,2-diméthylpentane	Hexane
2,4-diméthylpentane	Hexane
2,2,3-triméthylbutane	Hexane
3,3-diméthylpentane	Hexane
Cyclohexane	Benzène
2-méthylhexane	Isooctane
2,3-diméthylpentane	Isooctane
Nonane	Octane

Composés	Références
Isopropylbenzène	1,3,5-trimethylbenzène
Propylbenzène	1,3,5-trimethylbenzène
3-éthyltoluène	1,3,5-trimethylbenzène
4-éthyltoluène	1,3,5-trimethylbenzène
2-éthyltoluène	1,3,5-trimethylbenzène
Décane	1,2,4-triméthylbenzène
Butylbenzène	1,3,5-trimethylbenzène
Trichloroéthylène	Isooctane
Tetrachloroéthylène	Octane
Styrène	1,3,5-trimethylbenzène
Chlorure de vinyle	Trans-2-butène
Undécane	1,2,4-triméthylbenzène
Dodécane	1,2,4-triméthylbenzène
Tridécane	1,2,4-triméthylbenzène
Tétradécane	1,2,4-triméthylbenzène
Pentadécane	1,2,4-triméthylbenzène
Hexadécane	1,2,4-triméthylbenzène
α-pinène	1,2,3-triméthylbenzène
β-pinène	1,2,3-triméthylbenzène
Limonène	1,2,3-triméthylbenzène

4. Taux de fonctionnement des appareils au cours de la campagne de mesure

Au cours de la campagne le taux de fonctionnement des appareils a été très satisfaisant. Il a été de 80,7% pour le TD – GC – 2FID C2 – C9 et de 82,4 % pour le TD – GC – FID C6 – C16. La **Figure 2-20** montre les périodes des principales pannes.

A ces pannes de longues périodes s'ajoutent des pannes occasionnelles de courtes durées allant de quelques heures à un week-end.

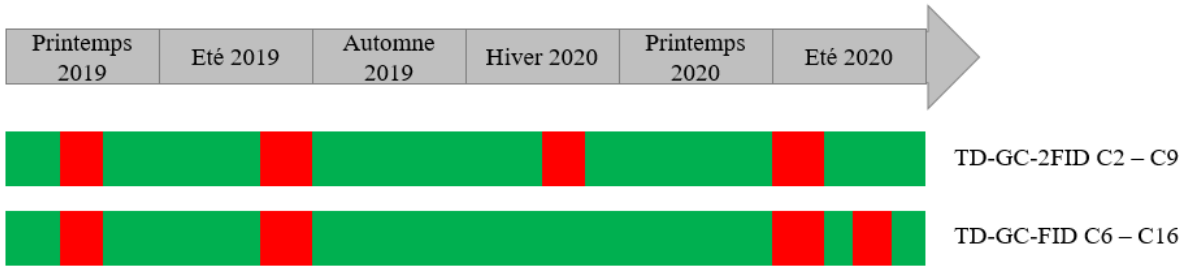


Figure 2-20 : *Périodes de fonctionnement principales des deux appareils durant la campagne. Les périodes de fonctionnement sont représentées en vert et les périodes de panne sont représentées en rouge*

5. Le positive Matrix Factorization

La campagne de mesure effectuée offre un grand nombre de variables (70 HCNM) à rapprocher de sources. Afin d'aider à la compréhension des sources en commun des différents HCNM et leurs comportements journaliers et saisonniers, l'outil statistique PMF est utilisé sur la base de données. Le principe de fonctionnement du PMF a été expliqué dans le chapitre 1, partie 2.1.2.2. L'une des hypothèses lors de l'utilisation du PMF décrites dans le chapitre 1 est celle de conservation de la masse. Etant sur un site récepteur éloigné des différentes sources de COV l'adéquation de cette hypothèse est questionnable en raison de la photochimie que subissent les COV durant leur parcours dans l'atmosphère. C'est pourquoi l'impact de la photochimie sur les HCNM mesurés à la station Marseille Longchamp est évalué dans le chapitre 3.

Avant d'exploiter les sorties du PMF il est nécessaire de le paramétrer afin d'optimiser les résultats. Le PMF nécessite l'incertitude associée à chaque mesure.

Tout d'abord, la détermination de la meilleure solution du PMF et notamment du nombre de facteur optimal se fait via l'étude de plusieurs paramètres tels que IM et IS dont le sens est expliqué dans la partie 5.2.

La dernière étape consiste à optimiser notre solution PMF en appliquant une rotation sur la solution choisie en modifiant ce que l'on appelle le F Peak. Une fois toutes ces opérations effectuées, l'analyse des résultats peut débuter.

5.1.Préparation de la solution PMF

La méthode de calcul du PMF est matricielle, la moindre valeur manquante rendrait impossible la résolution du système matriciel. Pour ce faire, les valeurs manquantes ont été remplacées suivant le guide PMF fourni par l'Environmental Protection Agency (EPA) (Norris et al., n.d.). Pour chaque mois, la médiane horaire a été calculée. C'est cette médiane horaire qui remplace la valeur de concentration manquante. L'incertitude associée à cette valeur manquante est majorée en prenant la médiane horaire de l'espèce multipliée par 4.

Un autre cas de données à modifier est celui des concentrations inférieures à la limite de détection. Dans ce cas, la concentration est remplacée par la limite de détection de l'espèce divisée par 2. L'incertitude associée est alors calculée comme suit :

$$inc = \frac{5}{6} \times LD \qquad \text{(eq II.17)}$$

Un calcul préalable de signal sur bruit (abrégé S/N pour signal-to-noise) est réalisé pour chaque espèce de manière à juger d'une variabilité significative de sa concentration. Le S/N est calculé par le PMF en deux étapes. Tout d'abord, l'écart entre la concentration d'une espèce et son incertitude est calculé suivant :

$$d_{ij} = \begin{cases} \left(\frac{x_{ij} - s_{ij}}{s_{ij}}\right), & si\ x_{ij} > s_{ij} \\ 0, & si\ x_{ij} < s_{ij} \end{cases} \qquad \text{(eq II.18)}$$

Où d_{ij} est la différence relative entre la concentration d'une espèce i dans un échantillon j et son incertitude, x_{ij} la concentration de l'espèce i dans l'échantillon j et s_{ij} l'incertitude mesurée pour une espèce i sur l'échantillon j. On remarque que cette différence est nulle si la concentration est inférieure à l'incertitude ce qui a un impact sur le calcul du ratio S/N qui se fait comme suit :

$$\left(\frac{S}{N}\right)_i = \frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m} d_{ij} \qquad \text{(eq II.19)}$$

m correspondant aux nombre de mesures effectuées pour chaque espèce.

Concernant les valeurs du ratio en lui-même, si l'on reprend la méthode de calcul du ratio on remarque que pour avoir un ratio S/N égal à 1 la somme des d_{ij} calculée doit être égale au nombre de mesures m effectuées. En d'autres termes, d_{ij} doit être égal à 1. Cela correspond à $x_{ij} = 2\ s_{ij}$.

Ainsi, un ratio S/N égal à 1 correspond à une concentration deux fois supérieure à son incertitude sur la moyenne de l'ensemble des concentrations mesurées pour cette espèce et indique donc une bonne qualité des données de cette espèce.

La qualité du jeu de donnée est donc déterminée par le ratio S/N. Selon le guide développé par Hopke, 2000 le jeu de donnée est considéré comme de forte qualité si $\left(\frac{S}{N}\right)_i \geq 2$, de faible qualité s'il est compris entre 1 et 2 et de mauvaise qualité s'il est inférieur à 1. Si ces critère sont utilisés pour des bases de données issues de mesures urbaines aux concentrations élevées (Panopoulou et al., 2021) ils peuvent être limitant dans l'analyse PMF sur des bases de données ayant des composés à de plus faibles teneurs. Ainsi, des critères différents sont alors choisis (Michoud et al., 2017; Vestenius et al., 2021) et la robustesse des résultats obtenus est vérifiée. Dans le cas de cette thèse, la base de données a été évaluée comme suit :

$$\begin{cases} \left(\frac{S}{N}\right)_i \geq 1, & forte\ qualité \\ 1 > \left(\frac{S}{N}\right)_i \geq 0{,}2 & faible\ qualité \\ \left(\frac{S}{N}\right)_i < 0{,}2 & mauvaise\ qualité \end{cases} \qquad \text{(eq II.20)}$$

Une espèce dont les données sont jugées de faible qualité voit ainsi son incertitude être surévaluée par le PMF et donc le poids qu'accorde le PMF à l'espèce associée est moins important.

Dans le cas d'une espèce dont les données sont jugées de mauvaise qualité, le PMF exclue cette espèce de ses calculs.

Au-delà de la valeur du ratio S/N il est important de regarder également l'évolution temporelle du signal. En effet, le ratio S/N nous indique avec quelle force le signal est détecté en comparaison du bruit. Cependant, il ne nous donne aucune information sur l'allure qu'a ce signal. Bien que le traitement des données soit effectué en amont de l'utilisation du PMF, il est important de vérifier de la réelle qualité des données en vérifiant l'évolution temporelle du signal sur toute la durée de la base de données.

Une fois tout le travail préparatoire effectué, le PMF peut être exécuté sur la base de données.

5.2.Détermination de la solution optimale

L'exécution du PMF nécessite d'entrer deux paramètres, le nombre de run effectué et le nombre de facteur f. Il est nécessaire d'effectuer plusieurs runs avec le PMF afin de s'assurer que la solution est statistiquement stable et que le système matriciel que résout le PMF ne dispose pas de plusieurs solutions. Dans le cadre de cette thèse, le nombre de run effectué par le PMF a été fixé à 20.

N'ayant aucune connaissance initiale sur les sources d'émission il est nécessaire de déterminer le nombre de facteur idéal expliquant la solution. Trop peu de facteurs provoqueraient une mauvaise séparation des différentes sources d'émission potentielles ainsi qu'un mélange de ces sources. Un trop grand nombre de facteur provoquerait quant à lui un découpage d'un même facteur en plusieurs facteurs et un brassage de certains composés entre plusieurs facteurs.

Afin de déterminer le nombre de facteur idéal le PMF a été exécuté pour des solutions de 3 à 12 facteurs. Aussi, de par la complexité d'une base de données de 18 mois, la base de données a été séparée par saison. C'est ainsi 6 bases de données représentant chacune une saison de printemps 2019 à été 2020 qui ont été exécutées avec le PMF.

Lors de la détermination de la solution optimale 3 paramètres sont d'abord pris en compte pour déterminer le nombre de facteurs à considérer :

1. Les variations de Q_{vraie} et $Q_{théorique}$ en fonction du nombre de facteurs. Q_{vraie} correspond au résidu obtenu avec la solution déterminée par le PMF alors que $Q_{théorique}$ correspond au résidu théoriquement obtenu avec cette solution. Plus le nombre de facteur augmente plus le résidu sera faible car un plus grand nombre de facteur implique une plus grande facilité pour le PMF à catégoriser les variations des concentrations des espèces dans différents facteurs. Q_{vraie} décroît de plus en plus lentement jusqu'à atteindre 0 lorsque le nombre de facteurs est égal au nombre d'espèces. Dans le cas de bases de données de petite taille il arrive que Q_{vraie} devienne plus petit que $Q_{théorique}$. Il est intéressant dans ce cas de regarder pour quel nombre de facteurs les courbes de Q_{vraie} et $Q_{théorique}$ se croisent.
2. Les variations de IM et IS (définis dans les équations II.21 et II.22) en fonction du nombre de facteurs. IM est le « maximum individual column mean » et correspond à la moyenne des résidus maximaux de chaque espèce tandis qu'IS est le « maximum individual column standard deviation » et correspond à l'écart-type des résidus maximaux de chaque espèce. L'évolution de ces deux paramètres en fonction du nombre de facteurs est généralement

stable avec une rupture de pente significative lors du passage à un certain nombre de facteurs. Cette rupture de pente s'explique par une meilleure explication de la solution choisie avec un nombre f de facteurs qu'avec un nombre f-1.

$$IM = \max\left(\frac{1}{m}\sum_{j=1}^{m}\frac{e_{ij}}{s_{ij}}\right) \; parmis \; i = [1, \dots, n] \qquad \text{(eq II.21)}$$

$$IS = max\left(\sqrt{\frac{1}{m-1}\sum_{j=1}^{m}\left[\frac{e_{ij}}{s_{ij}} - \left(\frac{\overline{e_{ij}}}{s_{ij}}\right)\right]^2}\right) parmis \; i = [1, \dots, n] \qquad \text{(eq II.22)}$$

3. La variation de la corrélation entre la somme totale de la concentration des espèces mesurées et la somme totale des contributions modélisées par le PMF pour chaque mesure. Par exemple, dans le cas de 6 facteurs le PMF propose à chaque mesure une contribution de chacun des 6 facteurs expliquant au mieux les concentrations mesurées. La somme de ces contributions est supposément proche de la somme des concentrations mesurées. C'est cette comparaison pour chaque mesure qui est observée. Son évolution est suivie en fonction du nombre de facteurs. Plus le nombre de facteurs est élevé plus le r^2 est élevé. Il est possible d'observer un plateau atteint pour le r^2 indiquant qu'un facteur supplémentaire améliore peu le résultat.

Une fois le nombre de facteur déterminé, les solutions à f-1 et f+1 facteurs sont observées afin de s'assurer que le nombre de facteur choisi explique le mieux la matrice de données d'une part et que les facteurs gardent un sens physique d'autre part.

Un autre paramètre d'optimisation est utilisé, le F Peak. Comme expliqué précédemment, même pour une solution statistiquement stable, il existe possiblement plusieurs solutions. Une rotation du système change les résultats du PMF. Le paramètre F Peak permet de contrôler cette rotation. Cette rotation permet notamment d'améliorer la séparation entre les facteurs.

La **Figure 2-21** présente la réflexion utilisée lors de la détermination de la solution optimale sous forme de logigramme. Le ratio moyen correspond à la valeur de la pente de la droite de la comparaison entre les valeurs modélisées et les valeurs mesurées.

Une fois la solution optimale déterminée, sa robustesse et sa sensibilité sont testées à l'aide du bootstrap. Le bootstrap consiste en la séparation de la base de données en plusieurs blocs qui sont réarrangés aléatoirement et auxquels une analyse PMF est effectuée. Il est ensuite vérifié que chaque facteur déterminé initialement par le PMF est retrouvé après application du

bootstrap. Le bootstrap est effectué 100 fois et les données sur un facteur doivent être investiguées si ce dernier est retrouvé dans moins de 80 runs bootstrap sur les 100 effectuées. Cela signifierait que le facteur est fortement déterminé par des données potentiellement aberrantes (Norris et al., n.d.).

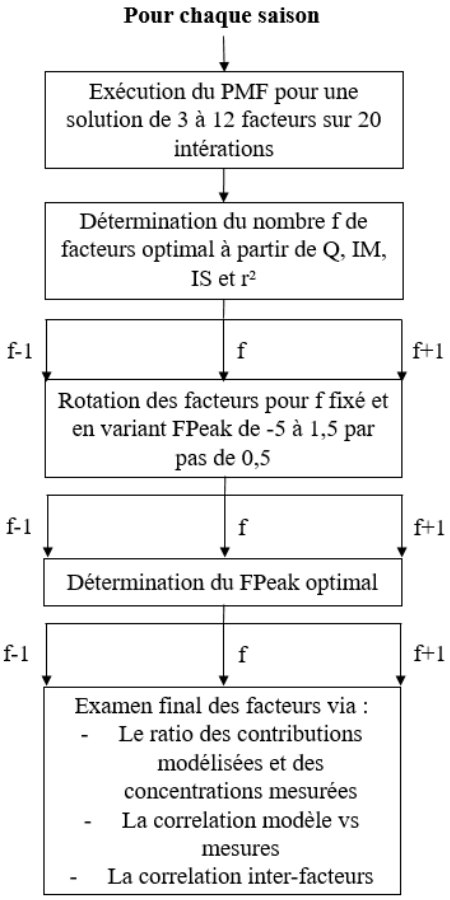


Figure 2-21 : *Logigramme de détermination de la solution optimale du PMF*

6. Conclusion et perspectives

La détermination des sources et déterminants des HCNM à Marseille étant l'objectif de la thèse, deux instruments de mesure ont été déployés sur le site Marseille – Longchamp permettant la mesure en ligne, horaire et en continu de 70 HCNM ayant de 2 à 16 atomes de carbone appartenant à des familles telles que les alcanes, les alcènes, les alcynes, les aromatiques et les chlorés sur un site urbain de fond représentatif de l'atmosphère urbaine de Marseille. Ce parc analytique a été présenté en détail ainsi que les conditions météorologiques des 18 mois de campagne ayant eu lieu permettant d'avoir de premières informations sur les conditions météorologiques durant la campagne de mesure. Ces informations sont utiles et précieuses pour l'analyse de données de la campagne.

L'optimisation des paramètres pour les deux instruments a été expliquée au cours de ce chapitre, s'en est suivi un détail des performances analytiques des deux appareils à savoir répétabilité, reproductibilité et limite de détection. Les résultats ont montré une répétabilité inférieure à 5 % et une limite de détection inférieure à 15 ppt sur les deux appareils pour la grande majorité des 31 HCNM précurseurs d'O_3. Ces instruments présentent donc les conditions adéquates pour la mesure d'espèces à l'état de trace.

Tout au long de la campagne de 18 mois, les résultats des instruments ont été comparés entre eux montrant une bonne concordance des appareils et affirmant la robustesse des données obtenues. Le taux de fonctionnement des appareils a été supérieur à 80 % pour les deux appareils de mesure mettant en avant la représentativité, la qualité et la robustesse du jeu de données.

S'en est suivi le calcul des incertitudes pour chaque mesure de chaque composé tout au long de la campagne. Ce calcul des incertitudes sur les mesures, dont le principe a été détaillé permet de :

- Identifier les facteurs d'influence majeurs affectant la qualité de la mesure pour chaque espèce
- Evaluer objectivement la qualité des mesures propre à chaque composé pour une utilisation en connaissance de cause
- Servir de données d'entrée pour l'application de modèle récepteur-orienté

Enfin, les détails de la préparation et de l'optimisation des solutions obtenues via le PMF ont été expliqués. Le PMF ayant notamment pour but d'aider à la compréhension sur l'origine des HCNM mesurés en les regroupant en facteurs commun à ces HCNM, les facteurs étant des sources de HCNM qu'elles soient dues à des émissions ou des paramètres météorologiques ou même des paramètres purement mathématiques. Les solutions optimales retenues pour chaque saison de la campagne de mesure ont notamment été présentées ainsi que le bootstrap pour les évaluer. Cette méthodologie rigoureuse permet d'obtenir des résultats exploitables.

Ce chapitre présente les éléments importants qui seront nécessaires pour analyser les concentrations mesurées en HCNM et leurs variabilités journalières et saisonnières lors du chapitre 3 mais aussi pour déterminer les sources d'émission de ces HCNM ainsi que leur impact respectif sur la qualité de l'air à Marseille lors du chapitre 4.

Chapitre 3 : Les déterminants des HCNM dans l'atmosphère de Marseille

L'assurance qualité et le contrôle qualité des données effectuées tout au long de la campagne de mesure à Marseille ont permis l'obtention d'une base de données complète et robuste sur 18 mois de mesures en continu entre mars 2019 et août 2020. Afin de comprendre la variabilité des concentrations de HCNM, nous adressons dans ce chapitre leurs principaux déterminants dont les conditions météorologiques, les différentes sources d'émission potentielles ainsi que la photochimie.

Ainsi, dans un premier temps, les concentrations des indicateurs de la qualité de l'air ainsi que des HCNM sont étudiées en fonction de leur variabilité saisonnière. Dans une seconde partie, une sélection de HCNM est étudiée en fonction de leur variation journalière, saisonnière ainsi que des paramètres météorologiques afin d'émettre de premières hypothèses sur l'origine de ces composés à Marseille. Une troisième partie porte sur l'étude de relation inter-espèces sur la base d'analyses bivariées. Une quatrième partie s'intéresse à l'impact de la photochimie sur les concentrations mesurées au cours de la campagne. Enfin, une dernière partie s'intéresse sur l'impact du confinement sur les concentrations mesurées en HCNM.

1. Variabilité des concentrations en polluants mesurées au cours de la campagne de mesure

Au cours de cette première partie l'évolution temporelle des concentrations en HCNM et des indicateurs de la qualité mesurés sur le site de Marseille – Longchamp est analysée pour une meilleure compréhension de la dynamique atmosphérique. Les niveaux mesurés en HCNM sont comparés avec ceux observés dans d'autres villes françaises et du bassin méditerranéen.

1.1. Indicateurs de la qualité de l'air

Comme présenté dans le chapitre 2, la station est équipée de nombreux instruments couvrant un large panel de polluants allant des polluants gazeux aux aérosols. On retrouve parmi ces polluants les principaux indicateurs de la qualité de l'air, l'O_3, les NO_x et les PM. Comme indiqué dans la partie 3.3 du chapitre 1, Marseille est une ville sensible aux problématiques de la pollution atmosphérique en raison de la photochimie intense ayant lieu dans la région. C'est pourquoi il est intéressant de comparer les niveaux de ces composés sur un site urbain de fond avec les normes européennes d'une part, et avec les normes de l'OMS qui ont été mises à jour le 22/09/2021 d'autre part. A titre de rappel, les données météorologiques de la campagne de mesure ont été présentées au cours du chapitre 2.

Le **Tableau 3-1** présente l'évolution saisonnière du ratio $\frac{NO}{NO_2}$ dont les valeurs sont toutes inférieures à 1,5. Cela montre que quelle que soit la saison la station de mesure est bien une station urbaine de fond et qu'elle n'est pas proche de sources de combustion directes (Guivarc'h et al., 2002). D'autre part, la baisse du ratio en période chaude peut s'expliquer par la conversion de NO en NO_2 qui est favorisée en été par rapport à l'hiver en raison d'une photochimie plus importante.

Tableau 3-1 : *Evolution du ratio NO/NO_2 au cours des saisons*

	Ratio NO/NO_2
Printemps 2019	0,15
Eté 2019	0,19
Automne 2019	0,31
Hiver 2020	0,27
Printemps 2020	0,18
Eté 2020	0,21

Les niveaux en NO_x, O_3 et PM sont présentés dans le **Tableau 3-2** sous forme de minimums, maximums et moyennes saisonniers. Aussi bien les NO_x que les $PM_{2.5}$ sont davantage émis en période froide qu'en période chaude. Cela est due à une source de combustion supplémentaire durant cette période, le chauffage domestique mais également à une hauteur de couche de mélange plus basse en raison des températures plus faibles. Une hauteur de couche limite basse offre un plus faible volume de mélange et est donc associée à de plus fortes concentrations en polluants (Lv et al., 2022 and references therein). La concentration moyenne en NO_x s'en retrouve doublée en hiver en comparaison avec l'été. En revanche, les $PM_{2.5}$ présentent également des niveaux plus élevés en été, en comparaison au printemps et à l'automne. Ces concentrations plus élevées en été sont potentiellement dues à la production d'aérosols secondaires par voie photochimique plus importante à cette période de l'année et il a été montré que les AOS représentaient une part importante des aérosols organiques mesurés à Marseille (Haddad et al., 2011). Quant à l'ozone, il présente ses plus hauts niveaux en période estivale puisqu'il est produit par des réactions photochimiques qui sont plus intenses en périodes estivales.

Tableau 3-2 : *Données saisonnières des indicateurs de la qualité de l'air sur l'ensemble de la campagne (en µg/m^3)*

		NO	NO_2	NO_x	O_3	$PM_{2.5}$	PM_{10}
Printemps 2019	**Min**	0,1	0,9	0,3	0,1	0,9	2,3
	Max	793,2	320,6	438,5	203,0	50,9	142,6
	Moyenne	10,0	23,7	27,7	73,8	7,8	15,9
Eté 2019	**Min**	0,1	0,4	1,1	6,1	1,1	2,3
	Max	197,2	114,8	167,4	258,1	164,3	300,1
	Moyenne	3,7	21,9	25,9	81,2	10,1	21,3
Automne 2019	**Min**	0,1	0,2	0,1	0,1	0,9	2,3
	Max	236,8	325,7	423,6	256,7	50,3	97,2
	Moyenne	8,1	24,7	35,6	55,7	7,6	14,7
Hiver 2020	**Min**	0,03	2,3	2,9	0,1	0,9	1,8
	Max	249,9	168,1	528,0	238,9	117,5	198,1
	Moyenne	10,2	29,4	45,4	45,6	11,1	22,6
Printemps 2020	**Min**	0,03	0,7	0,4	2,2	1,0	2,6
	Max	588,9	237,6	1065,6	263,2	53,9	141,2
	Moyenne	4,7	16,0	22,6	71,4	9,5	22,9
Eté 2020	**Min**	0,03	0,6	0,1	1,5	1,5	3,1
	Max	186,5	117,8	393,4	262,7	267,4	333,0
	Moyenne	3,5	20,3	24,0	70,1	7,3	32,3

La **Figure 3-1** présente l'évolution journalière des NO_x, $PM_{2.5}$ et O_3 sur les 18 mois de la campagne de mesure. Chacun de ces trois polluants a une évolution journalière particulière. Dans le cas des NO_x, un pic important est observé le matin vers 07:00 (UTC) suivi d'un pic de plus faible intensité le soir vers 19:00 (UTC). Ces deux pics correspondent aux heures de pointe du trafic routier dans Marseille et sont caractéristiques du trafic routier de manière générale (Badol et al., 2008; Salameh et al., 2014).

Les mêmes pics sont observables pour les $PM_{2.5}$ mais le pic de faible intensité se produit cette fois le matin et le pic de forte intensité le soir. En s'intéressant au profil journalier par saison des $PM_{2.5}$ et des NO_x (**Figure 3-2**), les pics du matin et du soir sont distinguables en hiver uniquement avec le pic du soir plus intense que le pic du matin chez les $PM_{2.5}$. Pour les NO_x, les pics du matin et du soir sont visibles quelle que soit la saison. Cependant, en hiver le pic du soir est de même intensité que le pic du matin au contraire des autres saisons. Cette observation tend à montrer que les NO_x observés à Marseille Longchamp sont émis par différentes sources de combustion, aussi bien le trafic routier que le chauffage domestique. Concernant les $PM_{2.5}$, ils sont également émis en partie par la combustion d'énergie fossile et par celle de biomasse. Cependant, une part importante de ces PM a une origine inorganique dont les contributions les plus faible aux concentrations en $PM_{2.5}$ sont observées en automne et hiver (Salameh et al., 2018) ce qui peut expliquer le profil journalier observé sur les différentes saisons pour ce polluant.

Concernant l'O_3, le profil journalier de forme typique donnant un maxima à 13:00 (UTC) montre l'aspect secondaire de ce polluant avec une formation dépendante de la photochimie aux heures où le rayonnement solaire est maximum est la photochimie est la plus forte.

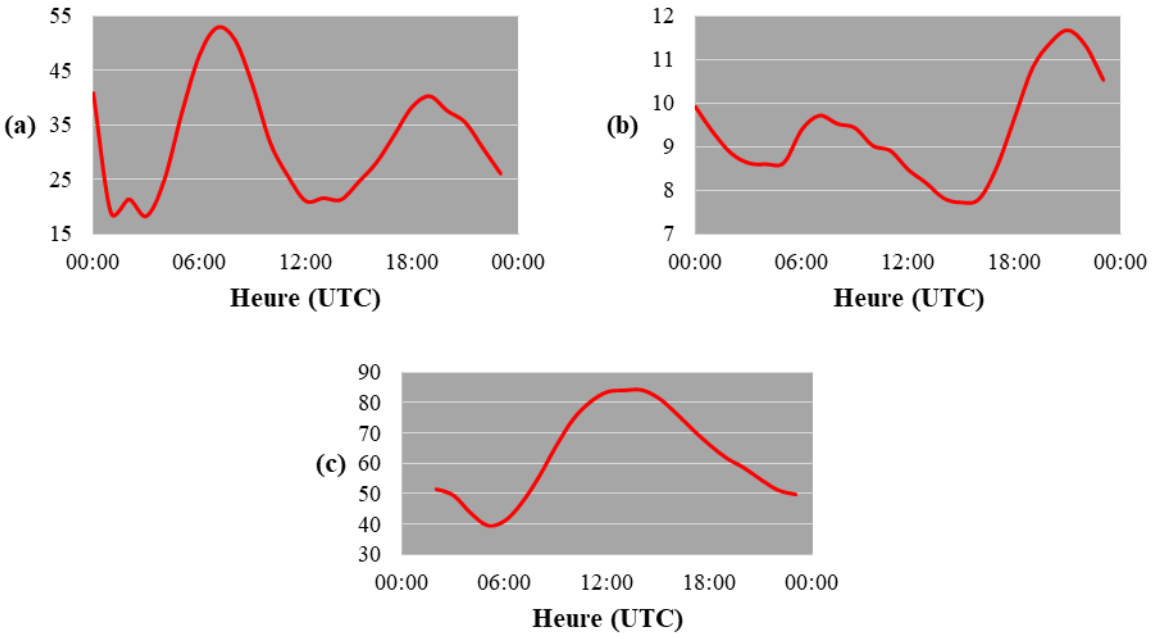


Figure 3-1 : *Evolution journalière en (a) NO_x, (b) $PM_{2.5}$ et (c) O_3 en µg.m^{-3}*

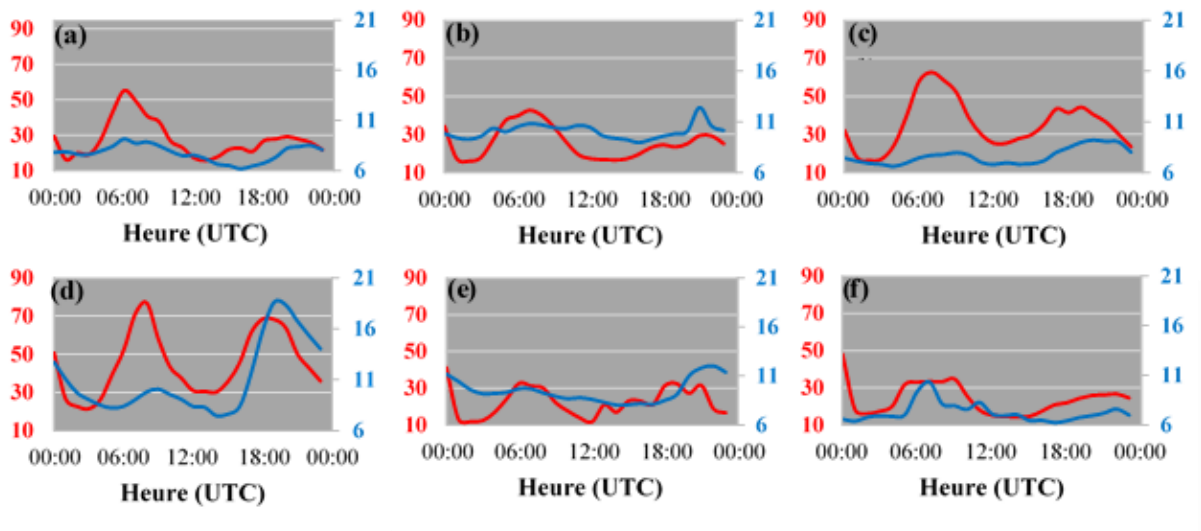


Figure 3-2 : *Evolution journalière de la concentration en NO_x (rouge) et $PM_{2.5}$ (bleu) en (a) printemps 2019, (b) été 2019, (c) automne 2019, (d) hiver 2020, (e) printemps 2020 et (f) été 2020 en µg.m^{-3}*

Le **Tableau 3-3** donne dans l'ordre, les seuils réglementaires européens, les seuils recommandés par l'OMS et les concentrations annuelles mesurées en 2019 à la station pour les

différents indicateurs de la qualité de l'air. Pour les PM et NO_2 les valeurs limites et cibles annuelles européennes sont parfaitement respectées mais aucune des limites recommandées par l'OMS n'est atteinte. Ce contraste s'explique par le fait que ces valeurs cibles et limites ont initialement été définies suite aux recommandations de l'OMS datant de 2005. Depuis, les connaissances sur les impacts sanitaires des différents composés ayant évolué, de nouveaux seuils ont été publiés par l'OMS en 2021.

De par leur sévérité en comparaison des seuils réglementaires, les seuils de l'OMS sont souvent dépassés dans une zone fortement urbanisée comme Marseille. Cependant, il est important de considérer que ces limites sont des nouveaux objectifs à atteindre afin de diminuer à un niveau acceptable l'impact de la pollution sur la santé. Le NO_2 est le composé le plus critique au vu de ce tableau. La limite journalière de 25 µg/m^3 proposée par l'OMS a été dépassée près d'un jour sur deux au cours de l'année 2019 sur la station Marseille Longchamp.

En ce qui concerne l'O_3, ce dernier dépasse la valeur cible européenne de 120 µg/m^3 18 jours et la limite recommandée par l'OMS de 100 µg/m^3 près d'un jour sur quatre. Sachant que les concentrations d'O_3 sont plus élevées durant la période estivale où la photochimie est la plus intense, ces dépassements de seuils sont principalement regroupés en été.

Tableau 3-3 : *Recommandation de l'OMS et valeurs cibles et limites Européennes et mesures annuelles à la station Marseille Longchamp sur l'année 2019 pour les différents indicateurs de la qualité de l'air. Les chiffres en gras entre parenthèses correspondent aux nombres de jours dépassant le seuil journalier sur l'année*

		Limite recommandée par l'OMS (2021)	Valeur cible européenne	Valeur limite européenne	Mesures de 2019
$PM_{2.5}$	**Annuel**	5	20	25	9,5
	Journalier	15 (**36**)	/	/	/
PM_{10}	**Annuel**	15	/	40	17,9
	Journalier	45 (**7**)	/	50 (**2**)	/
NO_2	**Annuel**	10	/	40	26
	Journalier	25 (**154**)	/	/	/
O_3	**8h**	100 (**81**)	120 (**18**)	/	/
	Pic saisonnier*	60	/	/	97,3

* : Le pic saisonnier d'ozone tel que défini par l'OMS correspond à la moyenne sur les 6 mois ayant les concentrations en ozone les plus élevées de la moyenne journalière maximale sur 8 heures.

1.2. Concentrations des HCNM

Les concentrations en HCNM de 2 à 16 atomes de carbone mesurées pendant 18 mois sont présentées dans cette partie. Ces concentrations sont également comparées avec d'autres concentrations mesurées dans d'autres villes françaises et du bassin méditerranéen. Enfin, leurs variations journalières et saisonnières sont également étudiées avec de premières hypothèses sur leurs facteurs déterminants.

Le **Tableau 3-4** présente les concentrations moyennes, médianes et maximales des 70 HCNM mesurés durant la campagne ainsi que le pourcentage des mesures inférieures à la limite de détection pour chaque composé.

Sur l'ensemble de la campagne de mesure les composés majoritaires sont les alcanes légers de l'éthane aux pentanes, l'éthylène, le propène, l'acétylène et les BTEX. Quelques variations saisonnières sont à noter cependant comme des concentrations plus élevées en benzène en hiver alors que l'isoprène et le limonène font partie des espèces majoritaires en été. Concernant les IVOC, les tetradécane, pentadécane et hexadécane ont des niveaux de concentration très faibles et donc une part importante des mesures effectuées pour ces composés sont sous la limite de détection de l'appareil. Des concentrations significatives de ces composés ont cependant été observées en période de forte température.

Au final, sur l'ensemble des espèces mesurées, 26 composés ont plus de 50 % de leurs valeurs en-dessous de la limite de détection des appareils, certains de ces composés tel que le trichloroéthylène sont des composés à très faible concentration globale mais présentant des pics épisodiques. 44 composés différents ont plus de 50 % de leurs concentrations mesurées supérieures à la limite de détection mettant en avant une base de données avec un bon potentiel d'analyse.

Tableau 3-4 : *Concentrations moyenne (± écart-type), médiane et maximale (en µg/m^3) et pourcentage de mesures inférieures à la limite de détection pour chaque composé pendant toute la période de la campagne de mesure*

	Moyenne	Médiane	Maximum	% <LD
Ethane	2,827 (±2,750)	1,860	25,901	0,02
Ethylène	0,995 (±1,180)	0,599	13,430	2,86
Propane	1,150 (±1,067)	0,832	14,844	1,37
Propène	0,218 (±0,284)	0,119	4,935	30,12
Isobutane	0,650 (±0,650)	0,477	20,835	0,07
Butane	1,240 (±1,219)	0,893	30,917	0,05
Acétylène	0,596 (±0,702)	0,381	10,362	14,66
Trans-2-butène	0,063 (±0,100)	0,041	5,187	22,91
1-butène	0,143 (±0,152)	0,097	4,448	10,68
Chlorure de vinyle	0,146 (±0,453)	0,049	13,626	37,80
Isobutène	0,280 (±0,257)	0,234	6,991	7,27
Cis-2-butène	0,053 (±0,073)	0,037	3,263	32,38
Néopentane	0,013 (±0,006)	0,012	0,253	96,25
Isopentane	0,716 (±0,755)	0,517	25,297	0,06
Pentane	0,308 (±0,309)	0,228	9,343	2,42
Propyne	0,044 (±0,015)	0,042	0,783	98,09
1,3-butadiène	0,059 (±0,092)	0,022	2,276	63,64
3-methylbutène	0,013 (±0,011)	0,011	0,259	91,54
2-methyl-1-butène	0,034 (±0,064)	0,011	2,081	58,57
Trans-2-pentène	0,026 (±0,044)	0,010	1,888	62,50
2-methyl-2-butène	0,029 (±0,042)	0,017	0,973	84,27
1-pentène	0,021 (±0,031)	0,011	0,606	79,27
Cis-2-pentène	0,016 (±0,022)	0,009	0,663	79,25
Butyne	0,014 (±0,023)	0,009	0,997	82,73
Isoprène	0,349 (±0,369)	0,281	4,775	16,59
Cyclopentène	0,064 (±0,081)	0,027	3,088	60,30
Cyclopentane	0,031 (±0,036)	0,018	0,765	76,06
2-methylpentane	0,185 (±0,172)	0,149	5,059	15,69
2,2-dimethylbutnae	0,065 (±0,060)	0,052	1,413	38,91
3-methylpentane	0,082 (±0,084)	0,058	2,139	0,60
1-Hexène	0,012 (±0,057)	0,004	1,048	73,82
Hexane	0,095 (±0,094)	0,067	1,242	3,73
2,2-dimethylpentane	0,078 (±0,080)	0,057	2,023	3,24
2,4-dimethylpentane	0,047 (±0,052)	0,033	0,940	9,55
2,2,3-trimethylbutane	0,006 (±0,012)	0,006	0,200	98,19
Benzène	0,183 (±0,170)	0,133	3,550	0,04
3,3-dimethylpentane	0,051 (±0,107)	0,006	2,654	91,69
Cyclohexane	0,167 (±0,197)	0,109	2,984	3,36
2-methylhexane	0,058 (±0,097)	0,036	3,255	23,61
2,3-dimethylpentane	0,031 (±0,045)	0,015	1,773	62,73
Trichloroéthylène	0,013 (±0,022)	0,006	0,550	88,24
Isooctane	0,037 (±0,048)	0,023	1,381	18,16
Heptane	0,066 (±0,075)	0,046	2,333	6,16
Toluène	0,500 (±0,450)	0,367	6,373	0,03
Octane	0,017 (±0,031)	0,008	1,450	66,62
Tetrachloroéthylène	0,167 (±0,040)	0,165	1,899	99,34
Ethylbenzène	0,094 (±0,102)	0,068	3,166	0,54
M,p-xylènes	0,343 (±0,359)	0,250	9,042	0,19
Styrène	0,010 (±0,013)	0,006	0,226	40,28
o-xylène	0,122 (±0,128)	0,085	3,210	0,66
Nonane	0,023 (±0,025)	0,017	1,053	7,00
Isopropylbenzène	0,005 (±0,009)	0,004	0,405	90,47
α-pinène	0,003 (±0,005)	0,003	0,215	88,76
Propylbenzène	0,013 (±0,024)	0,006	0,664	38,01
3-ethyltoluène	0,041 (±0,045)	0,029	0,711	20,11
4-ethyltoluène	0,053 (±0,053)	0,008	0,497	14,69
1,3,5-trimethylbenzène	0,022 (±0,028)	0,008	0,961	59,22
β-pinène	0,046 (±0,057)	0,029	2,078	10,40
2-ethyltoluène	0,017 (±0,019)	0,012	0,628	31,27
1,2,4-trimethylbenzène	0,091 (±0,091)	0,067	2,460	3,63
Decane	0,037 (±0,041)	0,027	1,201	5,71
1,2,3-trimethylbenzène	0,046 (±0,056)	0,029	0,725	12,38
Limonène	0,011 (±0,024)	0,003	0,309	60,20
Butylbenzène	0,005 (±0,006)	0,003	0,123	78,68
Undecane	0,024 (±0,018)	0,019	0,210	9,96
Dodecane	0,015 (±0,015)	0,010	0,354	30,87
Tridecane	0,008 (±0,007)	0,006	0,089	44,14
Tetradecane	0,008 (±0,013)	0,002	0,148	59,61
Pentadecane	0,002 (±0,003)	0,002	0,086	83,53
Hexadecane	0,003 (±0,003)	0,002	0,051	90,58

Afin d'avoir une vision d'ensemble des concentrations émises en HCNM, la **Figure 3-3** présente les concentrations mensuelles des différentes familles de HCNM mesurées durant la campagne de mesure. On retrouve les alcanes séparés en quatre groupes, les alcanes C2 – C3, les alcanes C4 – C5, les alcanes C6 – C9 et les alcanes C10 – C16. Les alcènes sont eux séparés en deux groupes, les alcènes C2 – C3 et les alcènes C4 – C6. Enfin, on retrouve les composés aromatiques et l'acétylène. Les alcanes C2 à C5 sont les espèces majoritaires expliquant à elles-seules plus de 50 % des concentrations mesurées en HCNM pour chaque mois de la campagne de mesure. Ce résultat concorde avec d'autres études en site urbain qui ont également observé une part importante de ces alcanes sur les concentrations mesurées (Salameh et al., 2015; Thera et al., 2019; Baudic et al., 2016).

Les concentrations en HCNM présentent leurs niveaux les plus élevés durant la période hivernale. Ces niveaux s'expliquent par l'ajout d'une source d'émission de ces composés durant cette période de l'année, le chauffage domestique ainsi que par les conditions météorologiques différentes avec des températures plus faibles et donc une couche de mélange plus basse.

A contrario, les concentrations en espèces réactives tels que les alcènes diminuent en printemps et atteignent un minima en été expliqué d'une part par la baisse d'intensité du chauffage domestique et par une activité photochimique accrue d'autre part.

Les concentrations en alcène de mi-février 2020 à juin 2020 ne sont pas disponibles en raison d'un problème technique. Cependant, c'est au cours de cette période que sont mesurés les

niveaux les plus bas en alcanes et composés aromatiques. Des détails sont apportés dans la partie 5 de ce chapitre.

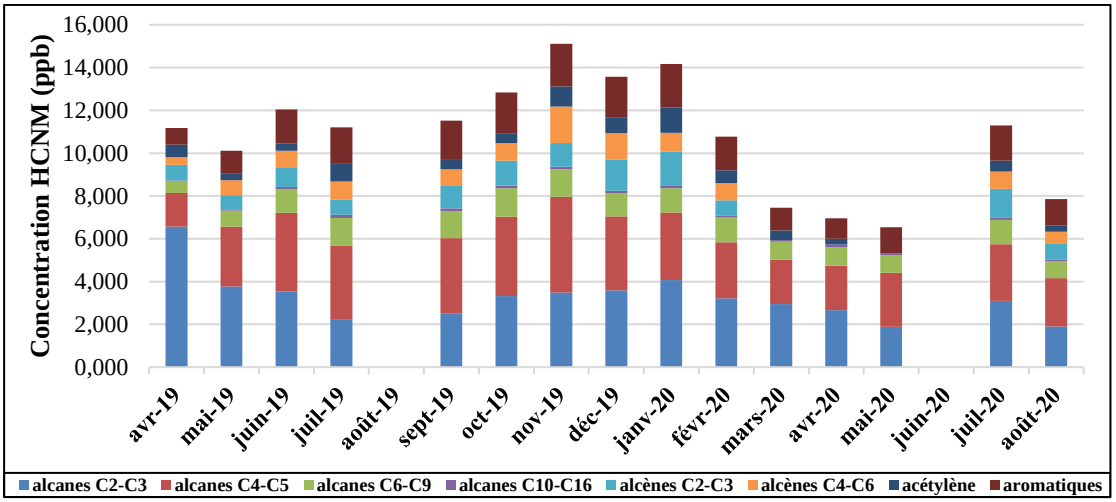


Figure 3-3 : *Concentration mensuelle des différentes familles de HCNM durant la campagne de mesure. Les alcènes ne sont pas mesurés entre mars 2020 et juin 2020 et raison d'un problème technique*

Le **Tableau 3-5** compare les résultats obtenus au cours de la campagne de mesure avec ceux obtenus dans d'autres villes du bassin méditerranéen ainsi que d'autres villes françaises. Concernant les villes méditerranéennes, les concentrations mesurées à Marseille sont plus faibles en été qu'en hiver. Cette première observation concorde avec les données présentées à la **Figure 3-3**. Ce profil de variation est similaire à Athènes mais contraire à Beyrouth où à l'exception de l'éthane, les concentrations sont plus élevées en été qu'en hiver. Concernant le benzène, les concentrations mesurées à Marseille sont plus faibles que celles mesurées à Athènes toutefois avec le même profil saisonnier. Globalement, les concentrations mesurées à Marseille sont plus faibles que celles mesurées dans les autres villes du bassin méditerranéen ce qui peut s'expliquer par des différences importantes entre les pays concernant les politiques de régulation de la qualité de l'air, le développement des infrastructures urbaines, la densité de trafic, la densité de population...

En se concentrant sur les villes françaises, le même constat s'observe. Les concentrations mesurées pour ces 9 HCNM sont globalement plus faibles à Marseille que dans les autres villes. Cependant, ce constat doit prendre en compte l'âge des différentes bases de données. En effet, la base de données de Paris a 10 ans quand celles de Strasbourg et Lyon sont des moyennes interannuelles entre 2002 et 2013 pour Strasbourg et entre 2007 et 2013 pour Lyon. Or, depuis le début des années 2000 les émissions en COVNM ont diminué de 65 % en France (CITEPA,

2021). Cette baisse des émissions s'est observée de manière assez significative par des tendances à la baisse significatives des concentrations en HCNM (Waked et al., 2016).

Tableau 3-5 : *Comparaison des concentrations mesurées de 9 HCNM, en ppb, entre plusieurs études portant sur des villes françaises et du bassin méditerranéen*

	Beyrouth hiver 2012 (Salameh et al. 2015)	**Beyrouth été 2011 (Salameh et al. 2015)**	**Athènes hiver 2017 (Panopoulou et al., 2021)**	**Athènes été 2016 (Panopoulou et al., 2021)**	**Istanbul Septembre 2014 (Thera et al. 2019)**	**Marseille hiver 2020**	**Marseille été 2019**	**Paris 2010 (Baudic et al. 2016)**	**Strasbourg 2002-2013 (Waked et al. 2016)**	**Lyon 2007-2013 (Waked et al. 2016)**
Ethane	2,8	1,6	4,1	2,1	/	2,4	2,1	3,8	3,0	4,1
Ethylène	2,1	3,3	3,5	1,6	/	1,1	0,6	1,6	1,8	2,8
Acétylène	2,2	2,3	/	/	/	0,7	0,6	0,5	0,8	0,8
Isopentane	7,0	8,3	/	/	0,8	0,6	1,1	1,8	0,7	1,1
Benzène	0,5	0,6	0,8	0,3	0,2	0,6	0,1	1,1	0,3	0,5
Toluène	2,2	3,8	2,0	1,2	1,3	0,5	0,5	0,8	0,3	1,4
Ethylbenzène	0,3	0,5	0,3	0,2	0,2	0,1	0,1	/	/	/
m,p-xylènes	0,9	1,8	2,1	1,2	0,6	0,3	0,4	/	/	/
o-xylène	0,3	0,6	0,3	0,2	0,3	0,1	0,1	/	/	/

Enfin, la **Figure 3-4** compare la distribution des concentrations massiques des familles de HCNM en juin – juillet 2019 et juillet 2020 avec celle obtenue en juin – juillet 2001 durant la campagne ESCOMPTE (Coll et al., 2010). Ainsi, si la distribution est très similaire entre 2019 et 2020 de grandes différences sont observées avec la distribution mesurée en 2001. Les composés aromatiques présentent désormais une part bien moins importante des concentrations mesurées au contraire des alcanes C2 à C5. Ces différences notables mettent l'accent sur la nécessité de continuer à documenter les COV pour apprécier l'évolution de leur composition.

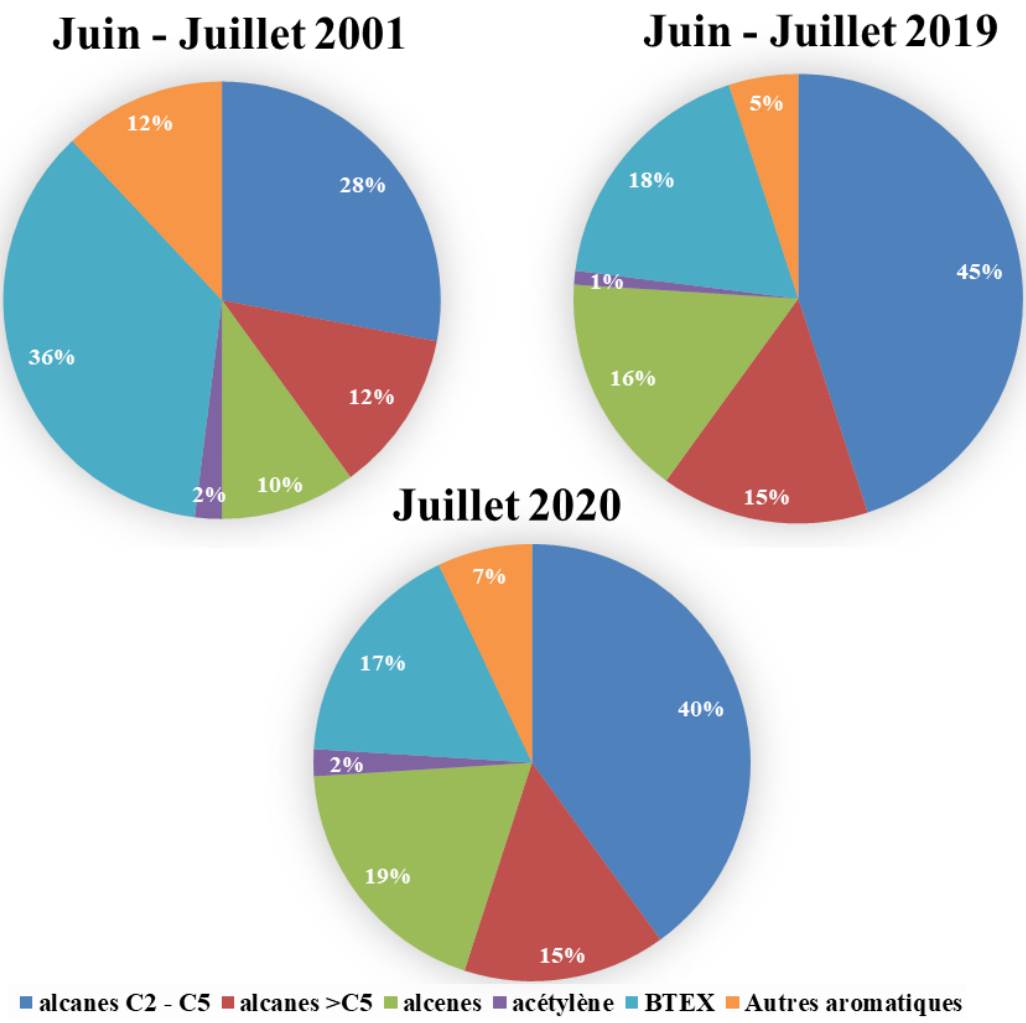


Figure 3-4 : *Comparaison de la distribution des concentrations moyennes massiques des différentes familles de HCNM mesurées à Marseille en 2001 durant la campagne ESCOMPTE (Coll et al. 2010) et durant la campagne de 2019 à 2020*

2. Variations journalières et saisonnières des HCNM, une première étape à l'identification des sources

Dans un but d'émettre de premières hypothèses sur l'origine des différents HCNM mesurés, les évolutions journalières et saisonnières de certains d'entre eux sont étudiées. Plus particulièrement, un focus est effectué sur le propane, l'isopentane, le limonène, le toluène et le tridécane qui sont des marqueurs de sources.

Le propane

Le propane est un composé marqueur de l'usage de gaz de ville (Baudic et al., 2016) que l'on peut donc retrouver dans des sources de HCNM identifiées comme étant le chauffage domestique (Baudic et al., 2016) ou les fuites issues des réseaux de gaz (Salameh et al., 2016).

Si dans le cas de fuite de gaz il n'est pas possible de détacher un profil de variation journalière (Salameh et al., 2016), en ce qui concerne le chauffage domestique le profil journalier correspond aux périodes de présence des personnes chez elles (Baudic et al., 2016). Quant au profil saisonnier, il montre des concentrations plus élevées en hiver en lien avec des températures plus basses (Sauvage et al., 2009). Ainsi, la **Figure 3-5** montre l'évolution journalière et mensuelle de la concentration en propane au cours de la campagne de mesure sous forme de boîtes à moustaches. Les concentrations mesurées pour ce composé sont diffuses et ne sont pas liées à une direction de vent particulière indiquant donc une origine géographique diffuse autour de la station de mesure. Pendant toutes les saisons, deux pics sont distingués, un pic en matinée et un second en soirée. De plus, les concentrations du propane sont plus importantes en hiver, période où il a été montré que les concentrations en NO_x étaient plus élevées montrant l'implication d'une source de combustion supplémentaire, en l'occurrence le chauffage domestique. Il a été montré sur les profils de gaz de ville que l'éthane est le composé majoritaire (Na et al., 2004 and references therein; Baudic et al., 2016). En s'intéressant à la corrélation entre les concentrations mesurées en propane et en éthane pour chaque saison, le coefficient de corrélation R varie de 0,55 à 0,74 avec les corrélations les plus marquées observées en automne 2019 et hiver 2020 (0,73 et 0,74 respectivement), période où le chauffage domestique est présent. Ces observations renforcent l'hypothèse d'une potentielle émission de ces composés par le chauffage domestique.

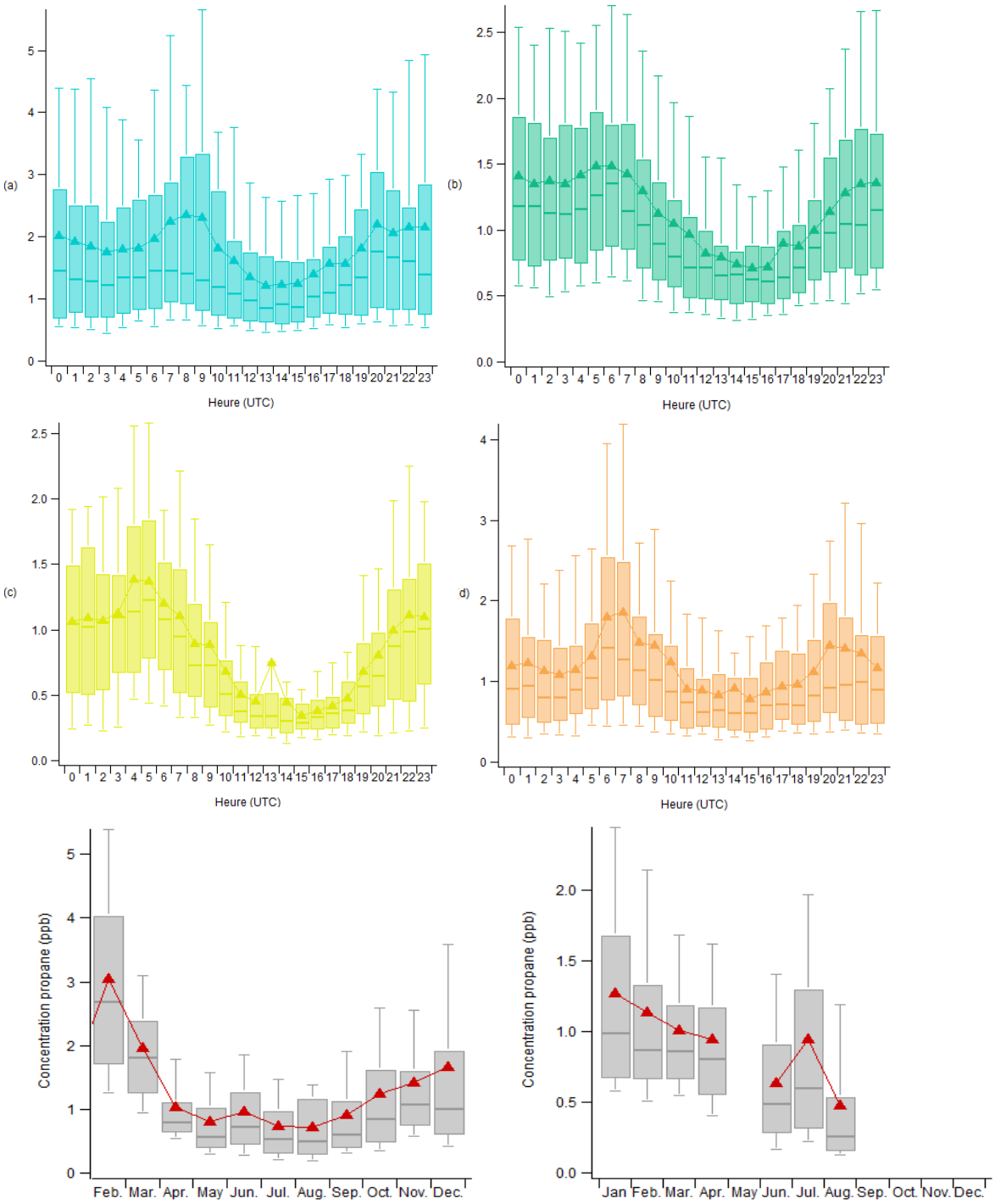


Figure 3-5 : *Evolution journalière (1ère et 2ème lignes) en (a) hiver, (b) printemps, (c) été et (d) automne et mensuelle (3ème ligne) en 2019 (gauche) et 2020 (droite) de la concentration en propane en ppb. Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle représentent la moyenne*

L'éthane

Certains composés à longue durée de vie comme l'éthane ont un niveau de fond important en plus de leurs émissions locales (Sauvage et al., 2009) dont un possible lien avec les émissions du chauffage domestique a été montré à l'aide de la corrélation avec le propane précédemment. Cela est dû à leurs faible réactivité (durée de vie moyenne de l'éthane dans une atmosphère de 1 à 2 mois) qui leur permettent de s'accumuler sur de longues distances depuis leurs sources d'émission avant de réagir avec les oxydants atmosphériques (Stohl, 2003; Li, 2002). Le niveau de fond de ces composés se caractérise par un pic saisonnier en hiver et un creux saisonnier en été. Une récente étude (Debevec et al., 2021) a comparé les niveaux de composés que l'on retrouve couramment dans les niveaux de fond (alcanes légers, acétylène, benzène…) mesurés dans une station de fond au Cap Corse avec 17 autres sites de fond ruraux européens entre juin 2012 et juin 2014. Elle a montré une cohérence dans l'évolution saisonnière de ces composés. Par exemple, dans le cas de l'éthane les concentrations mesurées ont un niveau de fond minimal en été compris entre 1 et 2 $\mu g.m^{-3}$ et un niveau de fond maximal en hiver compris entre 3 et 5 $\mu g.m^{-3}$ (Debevec et al., 2021). La **Figure 3-6** présente les concentrations moyennes mensuelles mesurées en éthane à Marseille entre mars 2019 et août 2020. Hormis des concentrations très élevées mesurées en début de campagne, les concentrations mesurées à la station Marseille Longchamp sont de l'ordre de 2 $\mu g.m^{-3}$ en période estivale et de 4 $\mu g.m^{-3}$ en période hivernale. Ces niveaux de concentrations sont similaires à ceux observés sur les sites ruraux européens. Cependant, la variabilité saisonnière est plus visible sur les sites ruraux qu'à Marseille. L'une des explications possibles à cette observation est l'addition des émissions locales au niveau de fond en éthane. Les sources locales d'éthane à Marseille peuvent être issues du chauffage domestique mais aussi de fuites de gaz de ville. Cette observation souligne l'impact d'un niveau de fond aussi bien local que régional sur les concentrations mesurées à la station Marseille Longchamp au cours de la campagne de mesure. Ainsi, la **Figure 3-7** montre les résultats de l'analyse PSCF (Potential Source Contribution Function) sur l'éthane pour l'ensemble de la campagne de mesure. Ce composé a ici pour origine principalement des zones urbaines et industrielles éloignées comme la vallée du Pô en Italie ainsi que les métropoles Lyonnaises et Toulousaines en plus d'une part locale.

Concernant les hauts niveaux d'éthane mesurés en début de campagne, une inter-comparaison avec une méthode par canister présentée en annexe a montré une bonne concordance avec les résultats du jeu de données mettant en avant la bonne qualité des données mesurées par l'appareil. Afin de s'assurer si les concentrations mesurées en éthane sont dues à un phénomène

local ou sont observables au niveau régional, ces dernières ont été comparées à des données récoltées sur des sites ruraux, Peyrusse-Vieille situé à 420 km à l'ouest de Marseille et Kosetice et République Tchèque ainsi qu'un site costal au Cap-Vert sur toute la période de mesure. Pour faciliter la comparaison, les données ont toutes été rapportées à un pas de temps identique (prélèvement de 4h une fois tous les 4 jours) (**Figure 3-8**). Si sur la première moitié de l'année 2019 les concentrations en éthane mesurées à Marseille sont bien plus élevées que celles mesurées sur les autres sites les niveaux sont très similaires sur la suite de la campagne de mesure. Cette observation semble indiquer que les niveaux élevés observés à Marseille en début de campagne ont une origine locale.

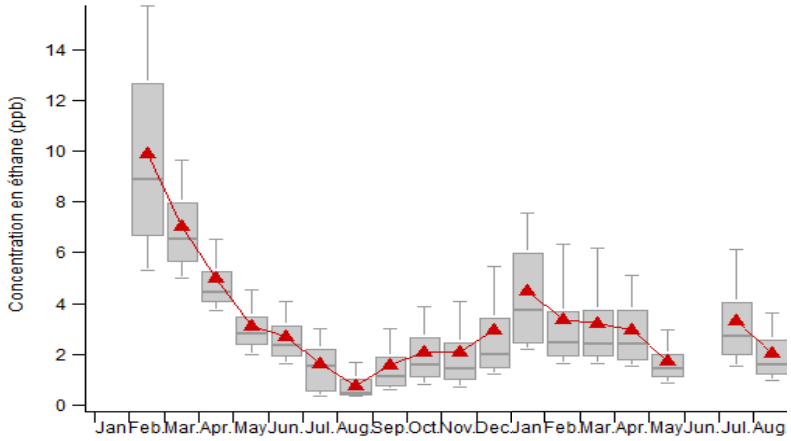


Figure 3-6 : *Concentrations moyennes mensuelles mesurées en éthane à Marseille à la station Marseille Longchamp entre mars 2019 et août 2020 (en µg.m^{-3})*

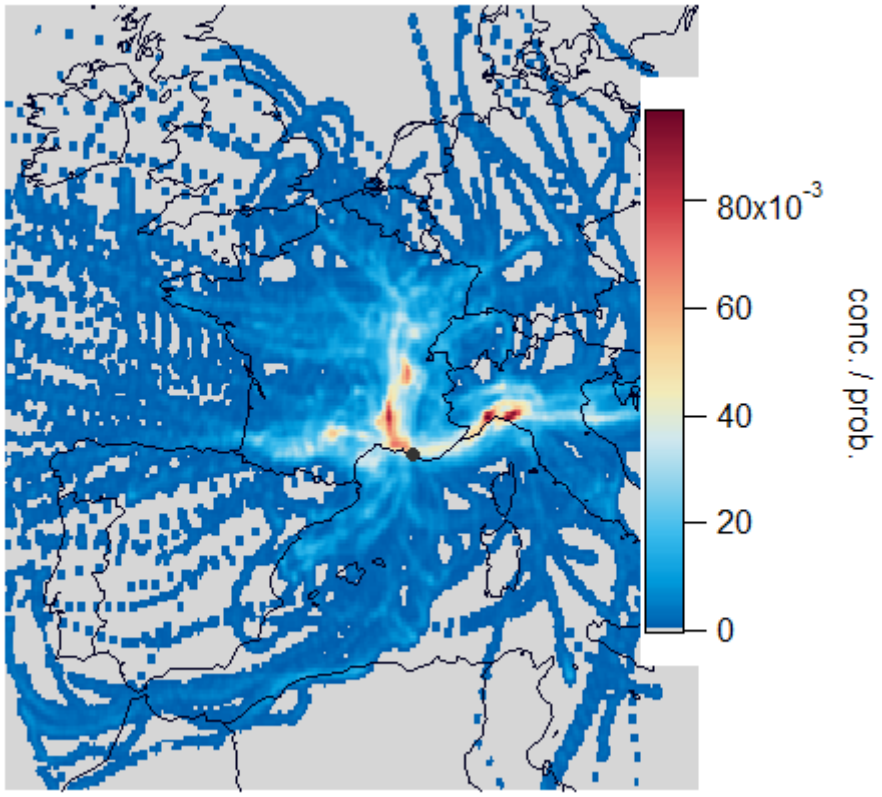


Figure 3-7 : *Origine potentielle des sources d'éthane mesuré à la station au cours de la campagne de mesure*

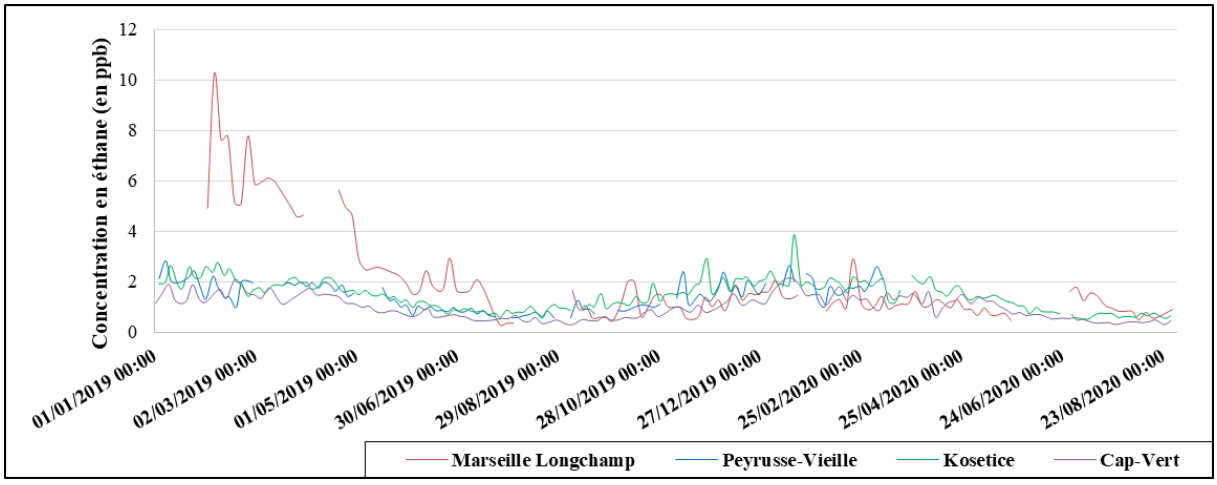


Figure 3-8 : *Evolution de la concentration en éthane à Marseille-Longchamp et sur des sites ruraux et costaux au cours de la campagne de mesure (en ppb)*

L'isopentane

L'isopentane est considéré comme un bon marqueur de la source évaporation de carburant et est, avec le butane, le constituant majoritaire de cette source (Harley et al., 2000 ; Salameh et al., 2019 ; Kumar et al., 2020). Dans le cas de cette campagne de mesure, les concentrations mesurées en isopentane et en butane ont une corrélation nette avec un R variant de 0,74 à 0,85

à l'exception du printemps 2019 où R vaut 0,63. Les corrélations les plus importantes sont observées en automne 2019 et hiver 2020 avec un R de 0,84 et 0,85 respectivement mettant en avant le lien existant entre ces deux composés lors des mesures effectuées à Marseille. Certaines études distinguent deux sources principales d'évaporation de carburant lors de leurs mesures en fond urbain, celles dues aux stations-service et celles dues au trafic routier (Salameh et al., 2016). Les évaporations dues aux stations-service sont généralement diffuses sans profil journalier particulier tandis que celles dues au trafic routier suivent l'activité du trafic avec des pointes le matin et le soir.

La **Figure 3-9** montre le profil journalier et mensuel de la concentration en isopentane au cours de la campagne de mesure sous forme de boîtes à moustaches pour chaque saison au cours de la campagne. A l'instar du propane, le profil journalier de l'isopentane présente deux pics, un dans la matinée et un autre le soir et aucune direction de vent ne montre une origine géographique particulière aux émissions de ce composé. Dans notre cas, le profil journalier de l'isopentane présente deux pics, un le matin et un le soir correspondant potentiellement aux pics d'activité du trafic routier.

De plus, la **Figure 3-9** montre que les concentrations les plus importantes sont mesurées en été. Ceci est dû à une augmentation de l'évaporation de carburant liée à une augmentation de la température. Cependant, de nombreux paramètres tels que les conditions de trafic, la composition du parc automobile ou les conditions météorologiques régulent les émissions de ce type de source (Baudic et al., 2016) et une augmentation des concentrations en isopentane due à la température n'est qu'un des paramètres possibles pouvant expliquer que dans certaines études cette source ne montre pas de variation saisonnière marquée (Salameh et al., 2016) tandis que dans d'autres études cette dernière est plus importante en hiver qu'en été (Sauvage et al., 2009). Dans notre cas, le profil saisonnier de l'isopentane se rapproche du profil saisonnier de l'évaporation de carburant observé à Athènes par Panopoulou et al., 2021 où celui-ci a pour origine l'évaporation de carburant issu du trafic routier.

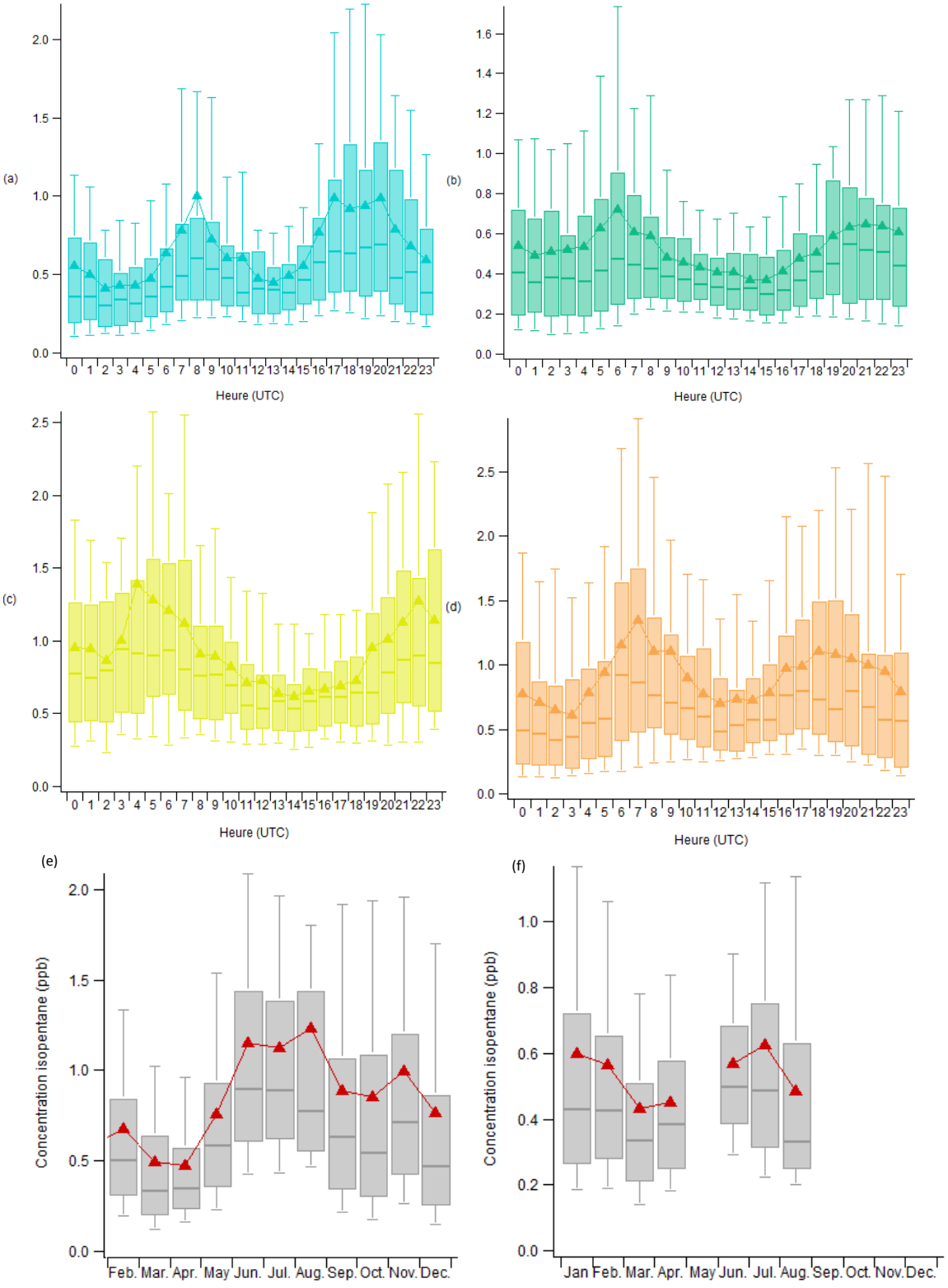


Figure 3-9 : *Evolution journalière (1ère et 2ème lignes) en (a) hiver, (b) printemps, (c) été et (d) automne et mensuelle (3ème ligne) en 2019 (e) et 2020 (f) de la concentration en isopentane en ppb. Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle représentent la moyenne*

Le toluène

Concernant le toluène, de nombreuses origines possibles expliquent les concentrations de ce composé que ce soit par des sources de combustion (chauffage domestique par usage de bois, trafic), d'évaporation ou d'usage de solvants (Wang et al., 2014; Abbasi et al., 2020) faisant de ce dernier l'un des composés majoritaires tout au long de la campagne de mesure.

Ainsi, la **Figure 3-10** présente la rose de pollution du toluène sur l'ensemble de la campagne de mesure et montre des concentrations mesurées indépendantes des directions de vent particulières indiquant une ou des sources sans localisation précise. Les concentrations mesurées sont cependant légèrement plus élevées pour des vents d'est nord-est qui correspondent aux brises de terre qui se produisent la nuit. La vitesse de vent des brises de terre est de plus faible intensité que celle des brises de mer. De plus, la station étant située de 2 à 3 km de la mer, la distance parcourue par la masse d'air en zone urbaine lors d'une brise de mer n'est que de 2 à 3 km. Aussi bien la faible vitesse du vent que la distance parcourue en zone urbaine favorisent l'accumulation de polluants la nuit ce qui explique les concentrations plus élevées observées pour les vents d'est nord-est.

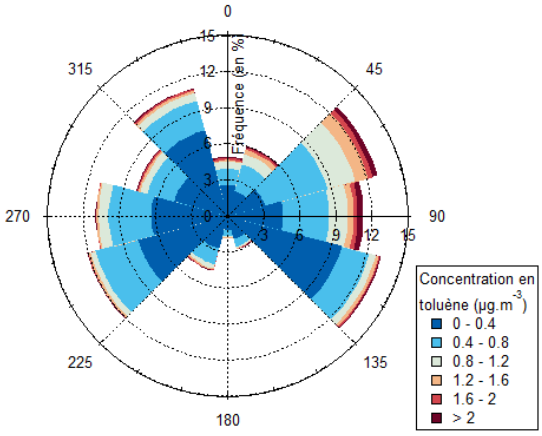


Figure 3-10 : *Rose de pollution du toluène sur l'ensemble de la campagne de mesure*

Le **Tableau 3-6** présente la corrélation moyenne des différents BTEX entre eux au cours des différentes saisons de la campagne de mesure ainsi que l'écart-type inter saisonnier de ces corrélations. L'éthylbenzène et les xylènes présentent de très fortes corrélations qui varient peu sur l'ensemble des saisons ce qui semble signifier qu'importe les saisons, ces derniers sont issus de la ou des mêmes sources. Cette même observation n'est pas vraie pour le benzène et le toluène. Une corrélation existe montrant une origine commune avec les EX mais une variabilité

plus marquée sur ces corrélations est clairement visible. Les corrélations les plus fortes de ces deux composés avec les EX sont observées en automne 2019 et hiver 2020 indiquant l'apparition d'une source commune pour tous ces composés et/ou la disparition d'une source non commune sur cette période de la campagne de mesure. Une possible explication de cette observation est l'impact potentiel de la source chauffage domestique et plus particulièrement le chauffage au bois. Ce type de source est émettrice de composés aromatiques et plus particulièrement de benzène (Wang et al., 2014 and references therein; Languille et al., 2020) et son impact a déjà été observé sur la station Marseille Longchamp (Chazeau et al., 2021).

Tableau 3-6 : *Corrélation moyenne des BTEX entre eux sur l'ensemble des saisons ± l'écart-type*

	Benzène	**Toluène**	**Ethylbenzène**	**M,p-xylènes**
Benzène	1 (±0)			
Toluène	0,68 (±0,14)	1 (±0)		
Ethylbenzène	0,58 (±0,16)	0,76 (±0,13)	1 (±0)	
M,p-xylènes	0,61 (±0,15)	0,80 (±0,12)	0,97 (±0,02)	1 (±0)
O-xylène	0,63 (±0,14)	0,80 (±0,12)	0,95 (±0,03)	0,98 (±0,01)

Le profil journalier du toluène présente un pic le matin et un pic le soir (**Figure 3-11**). Cependant, au contraire du propane et de l'isopentane l'évolution temporelle de la concentration en toluène ne montre pas de variation saisonnière marquée (**Figure 3-12**). Ainsi, bien qu'un potentiel impact du chauffage domestique ait été mis en avant précédemment, ce dernier ne semble pas être un émetteur important de ce composé et les concentrations de ce dernier semblent être dictées principalement par une autre source (**Figure 3-11**).

Le trafic routier est l'un des plus importants émetteurs de HCNM dont le toluène lors des campagnes de mesures en site urbain (Salameh et al., 2016; Buzcu and Fraser, 2006; Panopoulou et al., 2021). En outre, la baisse des concentrations en toluène observée en 2020 sur la **Figure 3-12** est à mettre en lien avec la baisse importante du trafic routier durant le confinement en raison de la crise sanitaire en printemps 2020, période au cours de laquelle les NO_x ont vu leurs niveaux baisser de 50 % (AtmoSud, 2020). De par son profil journalier ainsi que par ses niveaux de concentrations peu impactés par la saisonnalité, il est possible que le trafic routier soit la source principale de toluène au cours de cette campagne de mesure.

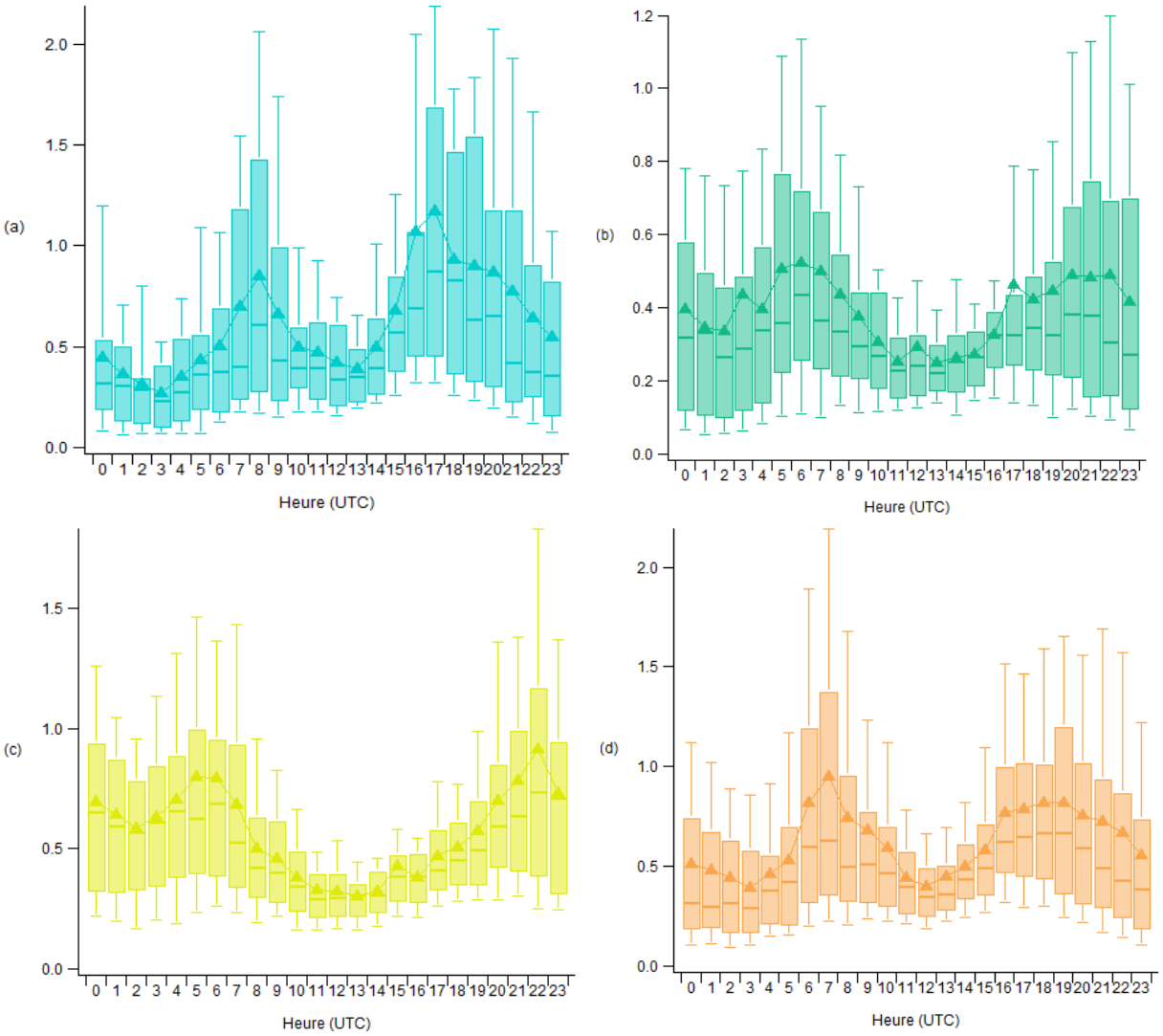


Figure 3-11 : *Evolution journalière de la concentration en toluène en (a) hiver, (b) printemps, (c) été et (d) automne en ppb. Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle représentent la moyenne*

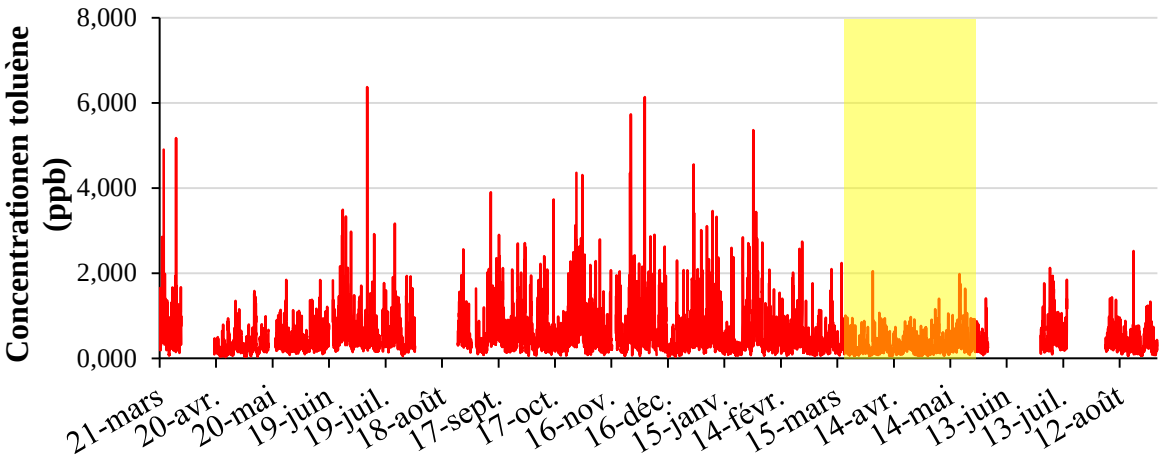


Figure 3-12 : *Evolution temporelle de la concentration en toluène durant la campagne de mesure. La période de confinement en 2020 est mise en évidence par un fond jaune*

Le limonène

Le limonène et plus généralement les terpènes sont des composés majoritairement émis par les sources biogéniques ce qui en fait de bons marqueurs de ces sources (Guenther et al., 2012; Sindelarova et al., 2014). Cependant, il n'est pas rare d'observer en milieu urbain des émissions de terpènes anthropiques (Dominutti et al., 2019; Panopoulou et al., 2020; Kaser et al., 2021).

La **Figure 3-13** présente les profils journaliers estivaux de la concentration en limonène et du rayonnement solaire tandis que la **Figure 3-14** présente la série chronologique sur toute la durée de la campagne de mesure. Le profil journalier montre une évolution en forme de cloche avec des concentrations très faibles la nuit et un pic en milieu de journée. Ce profil est similaire au profil du rayonnement solaire et caractéristique des émissions biogéniques. Aussi, l'évolution au cours de la campagne de mesure affiche des niveaux de concentration supérieurs au bruit de fond uniquement en été, période où l'activité biogénique est la plus intense. Ce profil biogénique peut être associé à la proximité de la station de mesure avec le parc Longchamp qui abrite de nombreux arbres et arbustes émetteurs en COV biogéniques tels que l'isoprène ou le limonène.

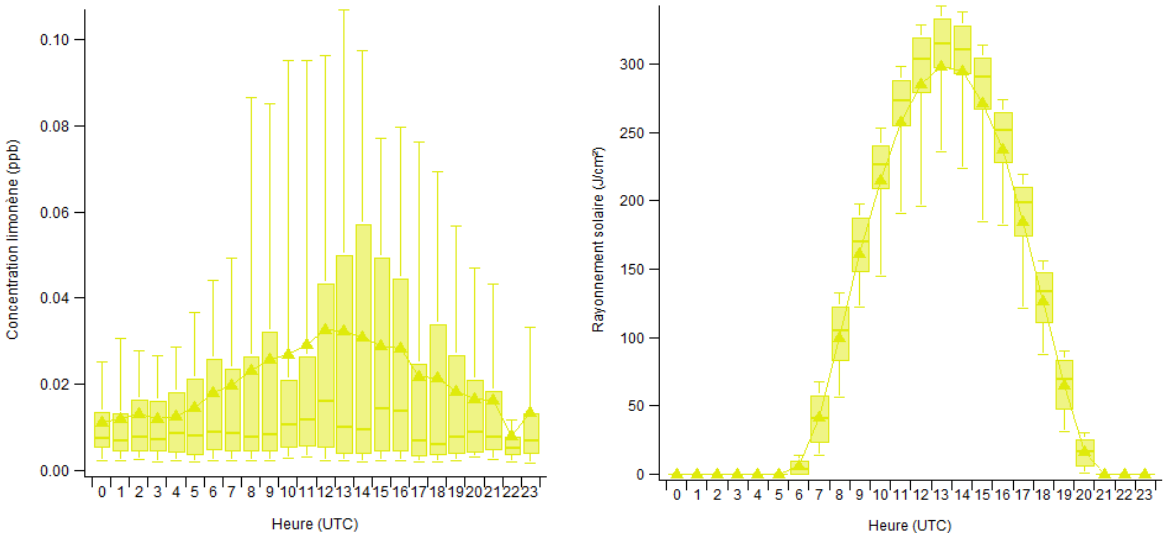


Figure 3-13 : *Profil journalier estival des concentrations en limonène (ppb) et du rayonnement solaire (en J/cm²). Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle représentent la moyenne*

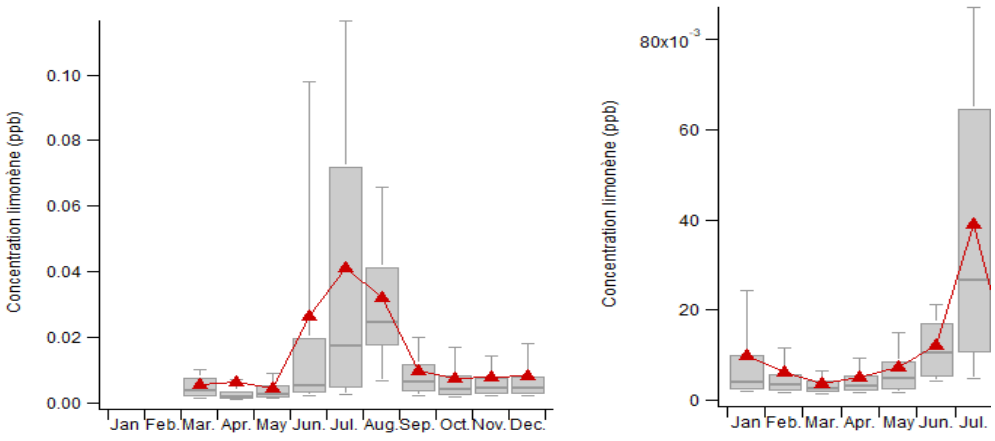


Figure 3-14 : *Evolution mensuelle de la concentration en limonène durant la campagne. Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle rouge représentent la moyenne*

La **Figure 3-15** présente la rose de pollution estivale du limonène. Il apparaît des concentrations plus élevées pour des masses d'air provenant du sud-ouest de la station de mesure, secteur correspondant à la situation du parc Longchamp. Il est à noter que les vents de sud-ouest correspondent à des brises de mer qui ont lieu en journée. C'est également en journée qu'ont lieu les émissions de composés à caractère principalement biogénique tels que l'isoprène ou le

limonène. Ainsi, la période à laquelle la station est la plus soumise aux émissions biogéniques est également la période à laquelle les émissions biogéniques sont les plus intenses.

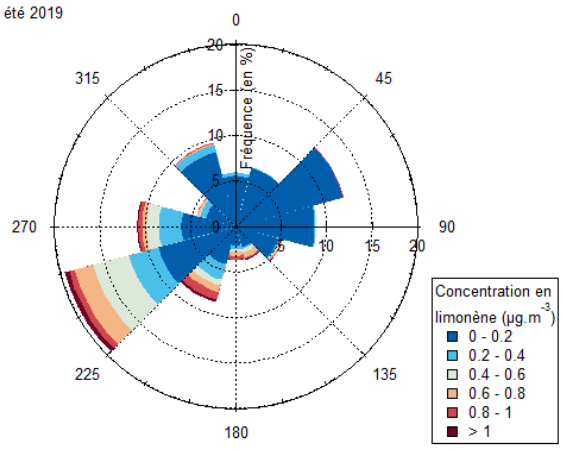


Figure 3-15 : *Rose de pollution du limonène en été 2019*

Les COV-I

Les COV-I sont des composés encore peu renseignés dans la littérature ayant un rôle variable dans la production d'O_3 et d'AOS du fait de leur grande dépendance à des paramètres tels que la température (Drozd et al., 2021). Compte tenu de leur faible volatilité, ces composés présentent des concentrations ambiantes plus élevées lorsque les températures sont élevées comme en été.

Si en printemps et en automne il n'y a pas de profil journalier marqué pour ces composés, deux profils se détachent en hiver et en été. Le profil estival présente un plateau élevé la nuit et un creux le jour et est certainement dû à la variation de la hauteur de la couche limite qui est importante en été et en lien avec la température ce qui peut expliquer dans notre cas le profil journalier observé en été. En ce qui concerne le profil hivernal, ce dernier présente deux pics, un le matin et un le soir et est donc similaire à des profils déjà présentés précédemment qui sont potentiellement dus au trafic routier ou au chauffage domestique. Le fait que ce profil ne s'observe qu'en hiver permet d'émettre l'hypothèse d'une origine possiblement due au chauffage domestique.

La **Figure 3-16** présente l'évolution au cours de la campagne de la concentration en tridécane pour chaque saison. A l'instar du limonène et de l'isopentane, le tridécane, montre des concentrations plus élevées en été liées à l'augmentation de la température montrant l'évolution du partitionnement de ces espèces de la phase condensée vers la phase gazeuse.

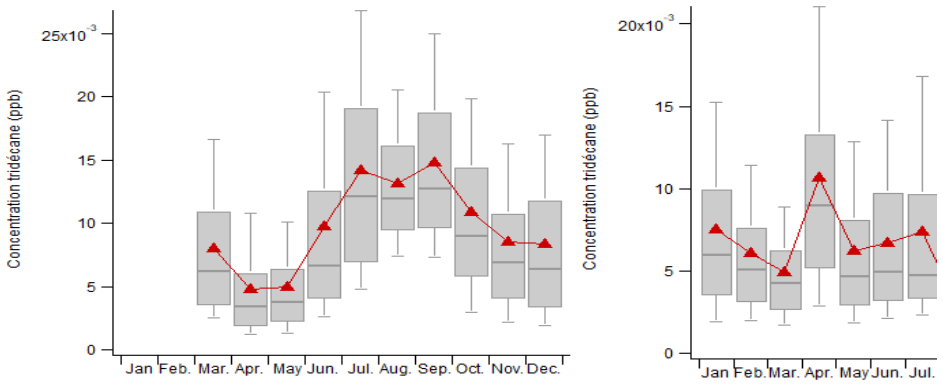


Figure 3-16 : *Evolution mensuelle de la concentration en tridécane durant la campagne (2019 à gauche, 2020 à droite)*

3. La corrélation inter-espèces, une seconde étape à l'identification des sources

Au cours de la précédente partie, de premières hypothèses quant aux sources susceptibles de jouer un rôle dans les concentrations mesurées en HCNM sur notre site de mesure ont été émises. Regarder les covariabilités entre les HCNM peut fournir des indications sur les processus communs déterminant l'évolution de leurs concentrations, notamment sur leur origine.

3.1. Les sources de combustion

Dans la partie précédente, des hypothèses sur deux sources de combustion ont été émises, le chauffage domestique ainsi que le trafic routier. Alors que la source identifiée comme étant le trafic routier est présente tout au long de la campagne de mesure, la source identifiée comme étant le chauffage domestique n'est présente qu'en période froide en hiver.

Les alcènes sont parmi les composés émis par les sources de combustion (Passant, 2002; Warneke et al., 2007; Parrish et al., 2009). Si la corrélation inter-alcènes permet de relier ces composés à une source de combustion, elle ne permet cependant pas de différencier le chauffage domestique du trafic routier.

Concernant le chauffage domestique, ce dernier se distingue en deux types, le chauffage au gaz émetteur d'alcanes légers (C2 – C4) (Passant, 2002; Baudic et al., 2016) et le chauffage au bois dont l'émission en benzène est plus élevée que pour les autres sources combustion (Araizaga et al., 2013; Wang et al., 2014).

Ainsi, de bonnes corrélations entre le propane et l'éthylène sont observées en hiver lorsque la source chauffage domestique est prédominante, au contraire de l'été. La **Figure 3-17** illustre la corrélation entre le propane et l'éthylène sur un mois d'été, juillet 2019 et un mois d'hiver, janvier 2020.

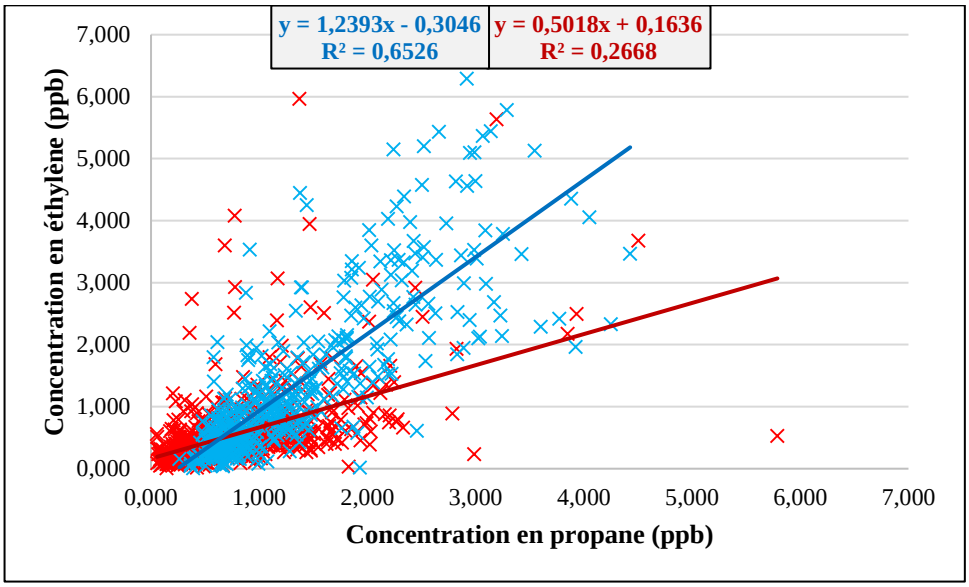


Figure 3-17 : *Concentration de l'éthylène en fonction de la concentration en propane en janvier 2020 (en bleu) et juillet 2019 (en rouge)*

Comme énoncé précédemment, concernant le chauffage domestique le ratio entre le benzène et le toluène constitue un bon moyen de distinction de cette source de combustion. Un ratio enrichi en benzène est caractéristique de la source chauffage au bois. Le **Tableau 3-7** présente l'évolution de ce ratio tout au long de la campagne. Un enrichissement des masses d'air en benzène est observé durant les périodes hivernales indiquant la présence de chauffage au bois dans la région. Le mois présentant le ratio $\frac{Benzène}{Toluène}$ le plus élevé est le mois de mars 2020. Cette raison s'explique par un accroissement du chauffage domestique durant le confinement dû à la crise sanitaire à partir du 17 mars d'une part et par la réduction des émissions en toluène du trafic routier pendant le confinement d'autre part. Ce ratio reste néanmoins inférieur au ratio $\frac{Benzène}{Toluène}$ obtenu proche d'une source brûlage de biomasse où ce dernier est aux alentours de 2 selon la littérature (Sauvage et al., 2009; Wang et al., 2014). Le trafic est connu pour être un émetteur important de composés aromatiques mais émettant peu de benzène. Le ratio $\frac{Benzène}{Toluène}$ est utilisé dans la littérature pour étudier l'impact du trafic routier sur les masses d'air mesurées. Une étude en tunnel à Paris a montré un ratio $\frac{Benzène}{Toluène}$ de 0,33 (Baudic et al., 2016) tandis qu'une étude sur des données pluriannuelles sur un site urbain de fond toujours à Paris a montré un

ratio $\frac{Benzène}{Toluène}$ variant de 0,20 à 0,38 (Salameh et al., 2019). Sur l'ensemble de la campagne de mesure effectuée à Marseille le ratio est de 0,44 et se rapproche davantage de celui obtenu via une étude en tunnel effectuée à Marseille pour laquelle un ratio de 0,40 a été déterminé (Cros et al., 2004; Boynard et al., 2014).

Jusqu'au début du mois d'avril les pics journaliers de température atteignaient difficilement les 15°C à la station de mesure. De la mi-mars au début du mois d'avril le chauffage domestique était donc sûrement important. Ce mois particulier s'avère donc être un parfait exemple de l'impact qu'a le chauffage au bois sur la pollution des masses d'air arrivant à la station de mesure. Ce même impact a déjà été observé sur des mesures en carbone suie issu du brûlage de bois (BC_{wb}) effectuées à la station Marseille Longchamp (Chazeau et al., 2021).

Tableau 3-7 : *Evolution du ratio entre le benzène et le toluène au cours de la campagne de mesure*

	$\frac{Benzène}{Toluène}$
Mars 2019	0,46
Avril 2019	0,58
Mai 2019	0,41
Juin 2019	0,27
Juillet 2019	0,27
Septembre 2019	0,30
Octobre 2019	0,36
Novembre 2019	0,45
Décembre 2019	0,61
Janvier 2020	0,65
Février 2020	0,51
Mars 2020	0,71
Avril 2020	0,59
Mai 2020	0,36
Juillet 2020	0,24
Août 2020	0,27

Les composés aromatiques sont également émis par des sources autres que de combustion comme l'usage de solvants, l'évaporation de carburants, etc... Ces sources semblent moins marquées ici au regard du profil journalier du toluène présenté précédemment ressemblant fortement au profil journalier du trafic routier. Cependant, le ratio entre le benzène et le toluène présenté précédemment a montré un ratio enrichit en benzène en période hivernale. Ceci signifie que l'émission des composés organiques par différentes sources à Marseille ne se fait pas au même ratio. Ainsi, la corrélation entre les composés aromatiques et l'éthylène présente un double faisceau en raison des émissions de ces composés par des sources de combustion différentes ne se faisant pas à de mêmes ratios d'émission chacune.

Il a été indiqué qu'il était difficile de distinguer le trafic routier via la corrélation inter-espèce. Cependant, cette distinction reste possible en s'intéressant à la source identifiée comme étant l'évaporation de carburant. L'isopentane, qui semble être un bon marqueur de cette source d'émission dans notre cas, a un profil journalier similaire au profil journalier du trafic routier. Ainsi, les émissions dues à l'évaporation de carburant sont liées au trafic routier. Une bonne corrélation entre l'isopentane et le toluène justifierait donc à la fois l'évaporation de carburant issue du trafic routier comme source d'émission importante mais justifierait également la présence de la source trafic routier via les émissions en toluène. La **Figure 3-18** présente la corrélation entre l'isopentane et le toluène tout au long de la campagne sur les heures de pointe du trafic routier. Le nuage de point est peu dispersé, signifiant peu de variations au cours de la campagne de mesure et donc un lien entre les concentrations d'isopentane et celles de toluène tout au long de la campagne de mesure. Cette observation se confirme avec le coefficient de détermination de 0,59 ce qui équivaut à un coefficient de corrélation de 0,77.

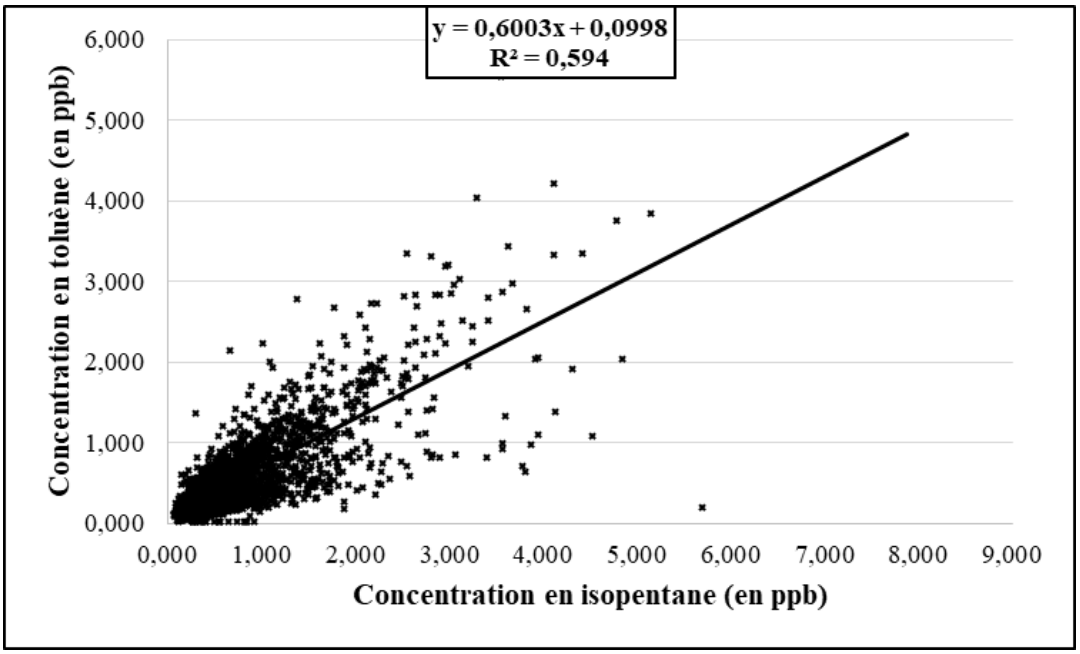


Figure 3-18 : *Scatter plot de l'isopentane en fonction du toluène aux heures de pointe du trafic (7h-9h et 17h-19h) sur toute la campagne de mesure*

3.2.Les sources liées à la température

La première source liée à la température est la source biogénique. Cette dernière est surtout émettrice lorsque les activités de la flore sont les plus importantes. Au-delà du profil journalier de composés tels que le limonène, c'est la corrélation entre l'isoprène et la température en été qui est intéressante à observer (Rasulov et al., 2010). A noter qu'en zone urbaine, les espèces

comme l'isoprène, et plus généralement les terpènes, peuvent être en partie associées à des sources anthropiques (Panopoulou et al., 2020; Dominutti et al., 2019; Kaser et al., 2021). La **Figure 3-19** montre l'évolution temporelle de la concentration en isoprène et de la température durant le mois de juillet 2019. Les cycles journaliers sont observables et peuvent être mis ne lien avec le rayonnement solaire comme montré **Figure 3-13** avec le limonène. En outre, l'amplitude de variation des concentrations apparait nettement corrélée avec les températures.

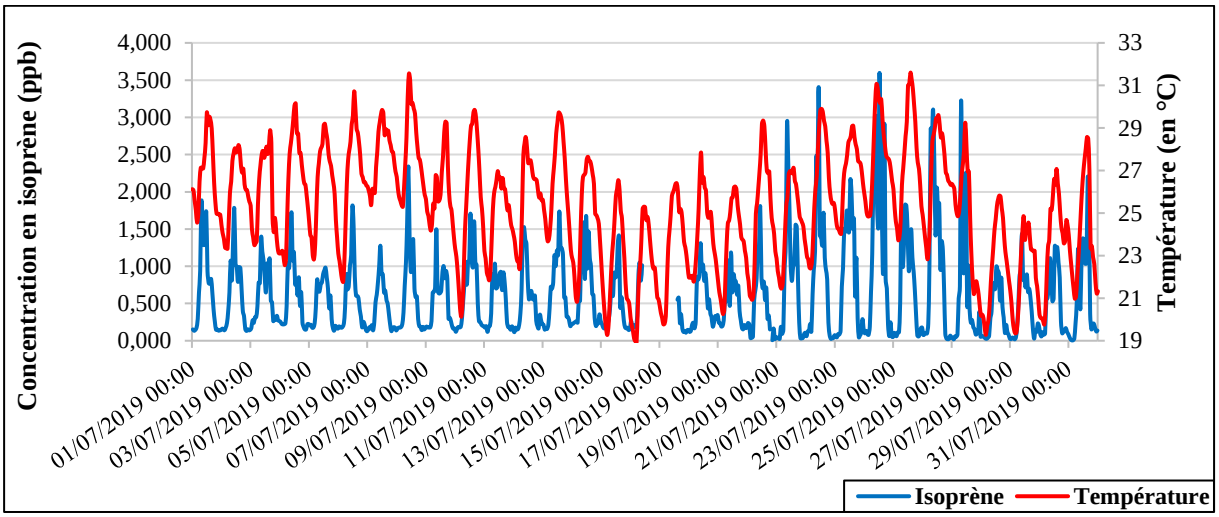


Figure 3-19 : *Evolution temporelle de la concentration en isoprène (en bleu) et de la température (en rouge) durant le mois de juillet 2019*

Enfin, les COV-I ont également un lien avec la température comme expliqué dans la partie précédente. Ces derniers présentent des concentrations plus élevées en été qu'en hiver du fait de l'impact important de paramètres tels que la température sur leurs concentrations en phase gazeuse (Drozd et al., 2021). Il n'est pas vraiment possible de déterminer une source pour les concentrations mesurées en COV-I à partir des évolutions journalières. Les corrélations entre ces espèces sont, en revanche, clairement visibles indiquant un facteur commun comme le montre la **Figure 3-20**. La **Figure 3-20** montre la corrélation durant toute la campagne de l'undécane, du dodécane et du tridécane seulement. Les concentrations mesurées pour les tetradécane, pentadécane et hexadécane sont très faibles avec un nombre important de mesures sous la limite de détection. Un évènement de pollution particulier survenu en avril 2020 et expliqué dans la partie 5 a permis de mettre en avant le chauffage domestique comme une des sources possibles de COV-I. Les émissions de ces composés par de nombreuses sources de combustion potentielles auxquelles s'ajoute une variabilité en lien avec la température de ces composés viennent complexifier leur étude.

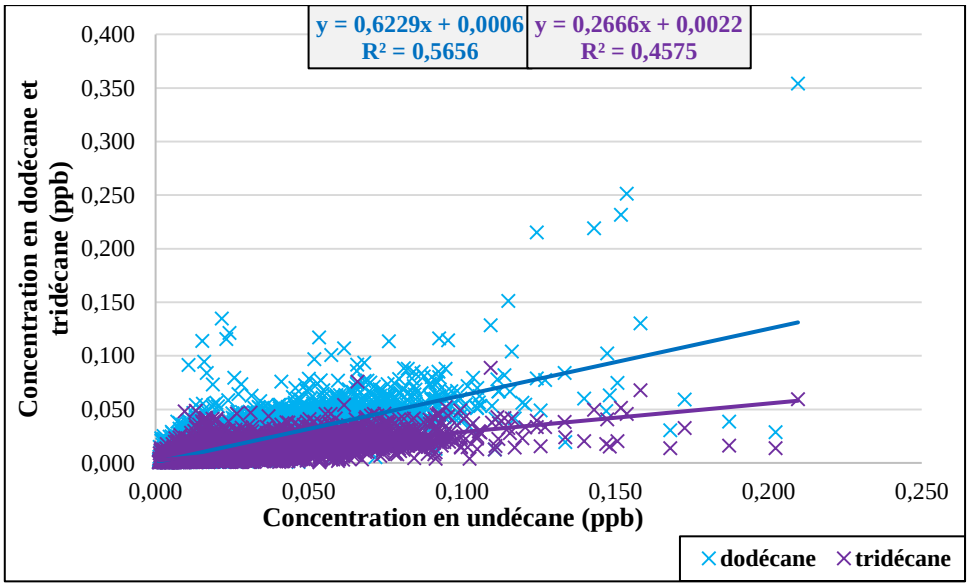


Figure 3-20 : *Scatter plot du dodécane (en bleu) et du tridécane (en violet) avec l'undécane sur la totalité de la campagne de mesure*

Ainsi, la combinaison des comportements journaliers, saisonniers et des corrélations inter-espèces permettent d'avoir une première idée de sources potentielles impactant la pollution atmosphérique des masses d'air arrivant à la station de mesure.

Les sources d'émission de ces polluants étant plus ou moins lointaines, la durée entre leurs émissions et leur détection sur notre site de mesure peut être de plusieurs heures. Certains de ces composés étant très réactifs, l'impact de la photochimie sur la masse d'air mesurée est potentiellement important.

4. L'impact de la photochimie

La campagne de mesure ayant pris place dans une ville du bassin Méditerranéen au climat très ensoleillé et à la photochimie intense, il est important de tenir compte de l'impact potentiel de la photochimie sur les masses d'air arrivant à la station.

En effet, comme détaillé dans le chapitre 1, tous les COV émis dans l'atmosphère finissent par s'oxyder jusqu'à atteindre le degré d'oxydation maximum correspondant à celui du CO_2. Cependant, tous les COV ne réagissent pas de la même façon. Par exemple, en ce qui concerne les alcènes, ces derniers ont un temps de vie dans l'atmosphère plus court que les alcanes.

Comme indiqué dans le chapitre 1, les COV réagissent principalement avec trois oxydants, le radical OH, le radical NO_3 et l'ozone. Le radical OH est considéré comme l'oxydant majoritaire

dans diverses études partout dans le monde (Borbon et al., 2013; Salameh et al., 2017; de Gouw et al., 2009) et il en est de même dans cette étude.

Ne disposant pas de mesures de la concentration du radical OH durant la campagne, une méthode pour déterminer l'impact de la photochimie sur notre masse d'air consiste à tracer la concentration d'un composé réactif en fonction de celle d'un composé peu réactif en distinguant les concentrations mesurées de jour de celles mesurées de nuit (Salameh et al., 2015; Sommariva et al., 2011).

La **Figure 3-21** présente les concentrations en éthylène, m,p-xylènes et pentane en fonction des concentrations en benzène. L'éthylène et le m-xylène sont des composés réactifs ($k[\text{éthylène}]_{OH}$ = $9{,}00.10^{-12}$ molec.cm^{-3}.s^{-1} et $k[\text{m-xylène}]_{OH}$ = $2{,}45.10^{-11}$ molec.cm^{-3}.s^{-1}) au contraire du pentane et du benzène qui sont peu réactifs ($k[\text{pentane}]_{OH}$ = $3{,}80.10^{-12}$ molec.cm^{-3}.s^{-1} et $k[\text{benzène}]_{OH}$ = $1{,}28.10^{-12}$ molec.cm^{-3}.s^{-1}). Les données de jour correspondent aux concentrations mesurées entre 08:00 et 16:00 UTC tandis que les données de nuit correspondent aux concentrations mesurées entre 21:00 et 05:00 UTC.

Pour les trois composés, le nuage de point obtenu avec le benzène ne présente pas de différence notable entre les données de jour et celles de nuit que ce soit en été ou en hiver. Ce résultat peut paraître surprenant s'agissant de mesures effectuées dans la ville souvent considérée comme la plus ensoleillée de France. En journée le vent dominant est très majoritairement la brise de mer (hormis en cas de mistral) amenant ainsi à la station des masses d'air provenant de la mer. La station étant située à environ 2 km de la mer, la zone urbanisée parcourant la masse d'air avant d'arriver à la station est faible et donc les polluants présents sont fraichement émis et n'ont donc été que faiblement affectés par la photochimie en arrivant à la station.

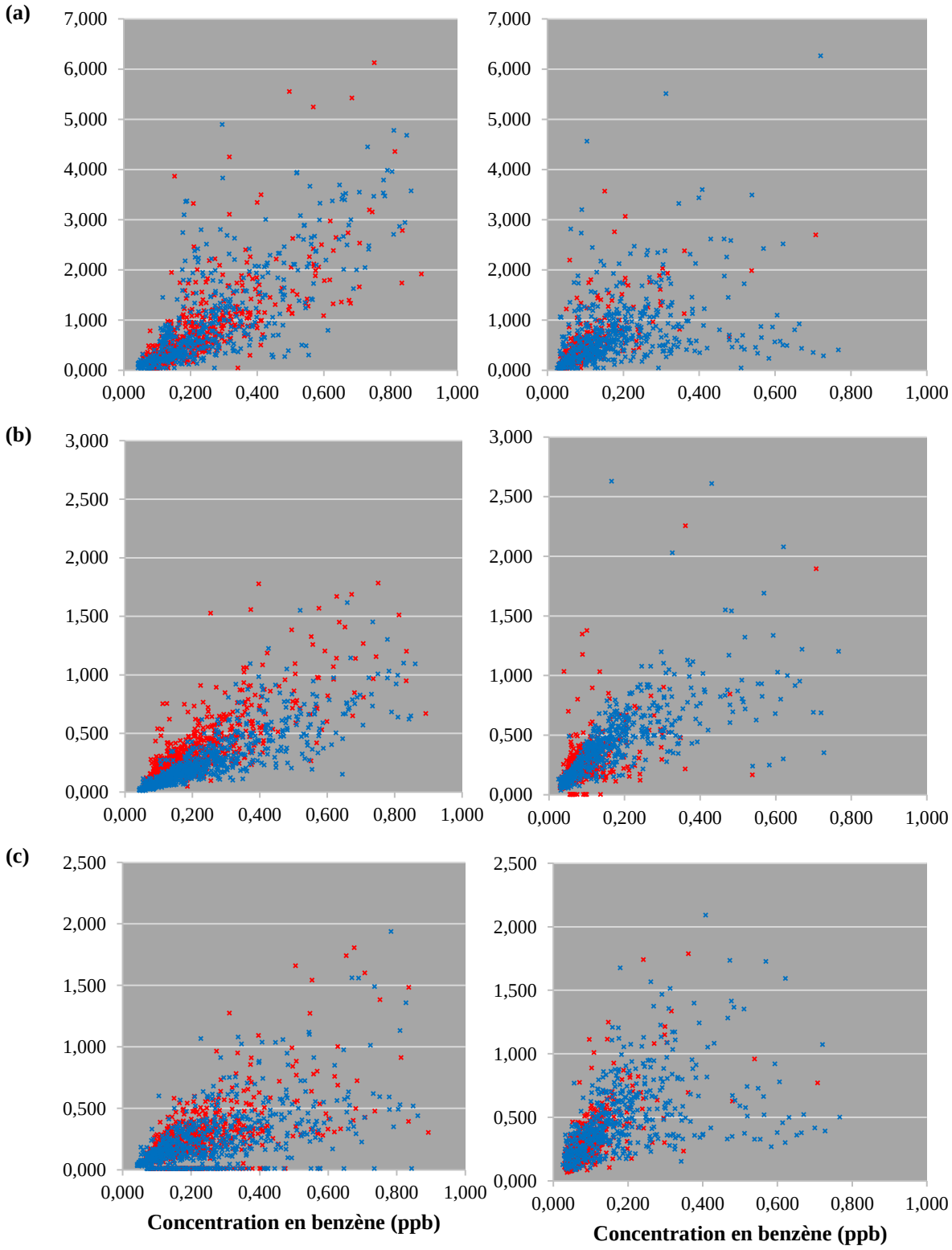


Figure 3-21 : *nuage de point de (a) l'éthylène, (b) des m,p-xylènes et (c) du pentane en fonction du benzène en hiver 2020 (à gauche) et été 2019 (à droite) de jour (en rouge) et de nuit (en bleu)*

5. L'impact du confinement sur les concentrations en HCNM

Entre la mi-mars et la fin mai 2020 un confinement strict a entrainé un changement des modes de vie et a donc affecté les concentrations en polluants. Un lien entre les confinements dans les différents pays dans le monde et les réductions des concentrations en NO_x a été établi de même qu'une réduction globale de l'ozone troposphérique (Miyazaki et al., 2021). Des études à l'échelle locale en milieu urbain ont montré une baisse significative des émissions en NO_x durant le confinement mais également une augmentation de l'ozone et des particules (Petit et al., 2021). Tandis que la baisse en NO_x a été attribuée à la diminution voire l'arrêt du trafic routier, l'augmentation en ozone est intrinsèquement liée à la diminution en NO_x en milieu urbain. Quant aux particules, l'augmentation de la concentration de ces dernières durant cette période est liée au chauffage domestique. La population étant confinée chez elle, le chauffage domestique est davantage sollicité (Petit et al., 2021).

A Marseille, des observations similaires ont été observées par AtmoSud durant le confinement pour ces polluants (AtmoSud, 2020). Par exemple, les NO_x ont connu une diminution de leurs émissions de 60 % en mars-avril 2020 en comparaison de mars-avril 2019 en station proche de la source trafic contre une diminution de 50 % d'émission à la station Marseille Longchamp (AtmoSud, 2020). Toujours selon ce rapport, la station Marseille Longchamp, et globalement les stations urbaines de fond, ont connu une augmentation significative des concentrations en particules fines par rapport à la même période l'année précédente. Cela s'explique par une augmentation des émissions de la source chauffage domestique, conséquence du confinement. Concernant les HCNM mesurés à la station au cours de la campagne, une baisse notable des concentrations est observée en alcanes et en composés aromatiques soulignant l'impact de la crise sanitaire et les effets du confinement sur les émissions en HCNM.

Il est important de noter la particularité des concentrations mesurées en COV-I en avril 2020. Un phénomène de fortes concentrations en COV-I a été observé du 24 mars 2020 au 21 avril 2020. L'évolution temporelle des COV-I sur cette période suit la même tendance que celle des particules même si une corrélation n'est pas distinguable (**Figure 3-22**). Sur cette même période les particules PM_1 ont une corrélation marquée avec le black carbon issu des feux de biomasse (BC_{bb}) ($R = 0,83$). Le phénomène a été observé dès le début du confinement concernant les particules et a été relié au chauffage domestique et au brûlage de déchets verts (AtmoSud, 2020). Ainsi, les COV-I mesurés sur cette période ont certainement une origine commune aux particules.

Le **Tableau 3-8** présente le coefficient de corrélation entre la somme des COV-I (C11 à C16) et les PM_1, $PM_{2.5}$, PM_{10}, BC_{bb} et BC_{ff} (black carbon issu de carburant fossile) pour trois périodes spécifiques :

- Du 17/03 au 24/04 correspondant à la période globale de l'évènement de pollution que ce soit en particules ou en COV-I
- Du 01/04 au 02/04 correspondant à un cours évènement de pollution spécifique aux COV-I
- Du 03/04 au 16/04 correspondant à la période de l'évènement de pollution commun aux particules et aux COV-I

On remarque que sur l'ensemble de l'évènement une très faible corrélation est observable entre les COV-I et l'ensemble des particules à l'exception des PM_{10}. Cependant, en s'intéressant à la période de l'évènement en commun entre les COV-I et les particules la corrélation est clairement visible et marquée à l'exception des PM_{10} mettant en avant l'origine commune qu'ont les COV-I et les particules sur cette période qui est principalement liée au chauffage domestique au bois et accentue l'hypothèse de l'impact du chauffage domestique sur ces composés émise dans la partie 2. Cette corrélation est clairement visible en observant l'évolution temporelle de ces composés sur cette période et est également anti-corrélée avec la température. Enfin, sur la courte période de deux jours début avril une anti-corrélation est très clairement visible entre les COV-I et les PM_{10}.

Du fait du peu de données correspondant à la période du 01 avril au 02 avril (un total de 48 mesures), le p-value est calculé afin de déterminer la significativité de l'observation sur l'anti-corrélation entre les COV-I et les PM_{10}. Le p-value est le résultat d'un test statistique permettant de vérifier une hypothèse. Dans le cas où le p-value est inférieur à 5% alors l'observation est significativement vraie tandis que dans le cas où le p-value est supérieur à 95 % elle est significativement fausse. Enfin, dans le cas où le p-value est compris entre 5 et 95 % il est impossible de valider ou réfuter l'hypothèse. Dans le cas présent, le p-value sur l'anti-corrélation observée entre les COV-I et les PM_{10} est de 0,03 %. L'anti-corrélation observée est donc significativement confirmée malgré le peu de données sur cette période. Cependant, la raison de cette observation n'est pas clairement définie.

Tableau 3-8 : *Coefficient de corrélation entre les COV-I et les différentes classes de particules mesurées à la station Longchamp sur trois périodes différentes au cours de l'évènement de pollution survenu en printemps 2020*

	Du 17/03/20 au 24/04/20	**Du 01/04/20 au 02/04/20**	**Du 03/04/20 au 16/04/20**
PM_1	0,10	0,08*	0,41
$PM_{2.5}$	0,09	0,05*	0,39
PM_{10}	0,01*	-0,50	-0,02*
BC_{ff}	0,12	-0,06*	0,23
BC_{bb}	0,11	0,01*	0,39

* : la corrélation ou l'absence de corrélation n'est pas significative (p-value supérieur à 5% et inférieur à 95 %)

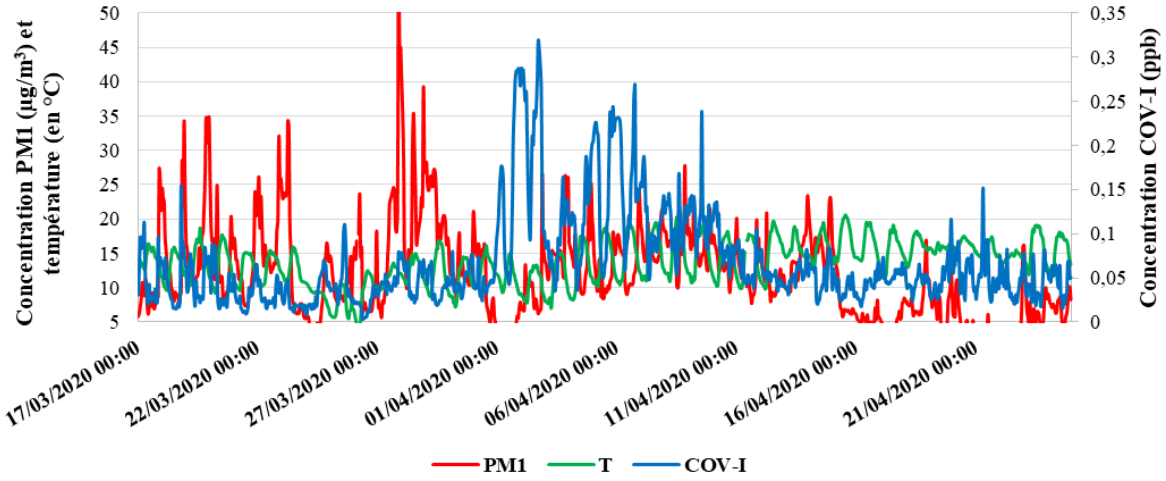


Figure 3-22 : *Evolution temporelle de la température, des PM1 et des COV-I du 17/03/2020 au 24/04/2020*

6. Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'analyse descriptive des mesures de HCNM durant les 18 mois de campagne de mesure. Cette analyse descriptive s'est, dans un premier temps, focalisée sur les concentrations moyennes mesurées et sur les variations saisonnières des différents indicateurs de la qualité de l'air avant de s'intéresser à celles des familles de HCNM mettant en avant des concentrations plus élevées en hiver ainsi qu'une baisse des concentrations observées en printemps 2020 durant le confinement. Les résultats obtenus à Marseille ont ensuite été comparés avec ceux obtenus dans d'autres villes françaises et du bassin méditerranéen montrant des concentrations plus faibles à Marseille expliquées par la différence de politiques de

régulation de la qualité de l'air des différents pays, l'âge des bases de données, le parc automobile, etc… Une comparaison a également été effectuée sur la contribution relative des concentrations de chaque famille de HCNM avec celle obtenue au cours de la campagne de mesure ESCOMPTE de 2001 montrant une part plus importante des alcanes et une part plus faible des composés aromatiques. Une explication de cette différence est la mise en place de politique de régulation du benzène affectant les émissions en BTEX.

Ensuite, les profils journaliers et saisonniers de quelques HCNM sélectionnés ont été étudiés avant de s'intéresser aux corrélations inter-espèces. Cette analyse descriptive a permis de mettre en évidence l'impact de certaines sources d'émission sur la pollution atmosphérique de Marseille. Les sources mises en évidence sont le chauffage domestique, le trafic routier, l'évaporation de carburant et les émissions biogéniques. De plus la corrélation inter-espèce a montré une corrélation entre les différents COV-I laissant supposer un ou des facteur(s) commun(s) pour ces composés. L'une des origines identifiées est le chauffage domestique qui a été la principale cause d'un évènement de pollution en COV-I et en particules en avril 2020. Cependant, l'étude de ces composés est complexifiée de par leur faible volatilité et l'impact de la température sur leur variabilité.

Aussi, un impact du confinement sur les émissions en HCNM a été mis en évidence à l'aide de l'évolution temporelle des concentrations en toluène mesurées, entre autres. De faibles concentrations sont observées durant la période de confinement de deux mois à partir de la mi-mars 2020. Ce confinement a eu un fort impact sur le trafic routier, ce dernier étant ainsi bien moins présent.

Une comparaison des concentrations mesurées en éthane avec celles mesurées dans 18 sites ruraux Européens entre juin 2012 et juin 2014 a montré une cohérence aussi bien sur les concentrations mesurées que la variabilité saisonnière des niveaux d'éthane avec cependant une variabilité saisonnière moins marquée à Marseille que sur les sites Européens. Cette comparaison permet de mettre en évidence la présence d'un niveau de fond régional dans les concentrations mesurées mais également de potentiels apports locaux.

Enfin, l'impact de la photochimie sur les masses d'air arrivant à la station a été observé et considéré comme négligeable. Ce résultat peut s'expliquer par la proximité de la station à la mer (2 km à l'ouest) et donc à la fraicheur d'émission des polluants de la zone urbaine de Marseille en journée sous un régime de brise de mer.

Bien que l'analyse descriptive ait permis d'émettre des hypothèses quant à l'impact de certaines sources d'émission, les connaissances que l'on peut tirer quant aux émissions en HCNM à Marseille sur cette campagne de mesure restent incomplètes. Il n'est par exemple, pas possible sur la base d'une analyse descriptive seule, ni d'avoir une empreinte chimique de ces sources en fonction de chacune des espèces mesurées ni d'évaluer les contributions de chacune de ces sources aux HCNM observés à Marseille.

C'est pourquoi une analyse factorielle PMF est présentée au prochain chapitre.

Chapitre 4 : Sources de HCNM à Marseille

L'analyse descriptive dans le chapitre précédent a permis de mettre en évidence l'impact de certaines sources de HCNM sur la base d'espèces marqueurs connus. Toutefois quelles sont les sources de tous les composés mesurés au cours de la campagne ? Est-il possible de documenter les empreintes chimiques des différentes sources d'émission de HCNM à Marseille ? Quelles sont les contributions relatives de ces sources à la pollution en HCNM ? Quelles sont leurs contributions à la formation de polluants secondaires (ozone et AOS notamment) ? Fort d'une base de données multi-espèces sur plus d'une année, une analyse factorielle a été mise en œuvre pour apporter des réponses à ces questions. Parmi les outils d'analyse factorielle, le PMF, comme expliqué dans le chapitre 2 partie 5, est un outil largement utilisé dans l'étude des sources de HCNM. Cet outil s'appuie sur le principe de conservation de la masse ainsi que celui de non-négativité des contributions des sources lors des analyses factorielles et ne nécessite pas de connaissance préalable des sources.

Dans ce chapitre, la base de données d'entrée ainsi que la démarche d'optimisation de la solution obtenue avec le PMF seront présentées dans un premier temps. Le principe général ayant été expliqué précédemment, il s'agira ici de présenter brièvement le travail effectué dans la recherche de la solution optimale.

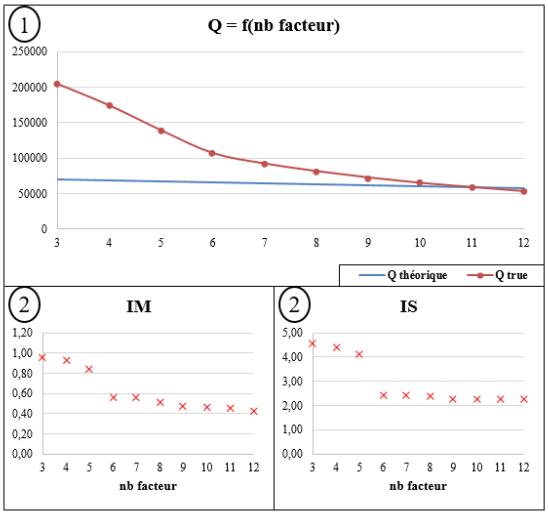
Dans un second temps, l'identification des différentes sources de HCNM ainsi que leur contribution sera adressées. Cette partie est présentée sous la forme d'un article prêt à être soumis au journal ACP.

1. Utilisation du PMF

L'utilisation du PMF nécessite une importante phase de préparation de la base de données d'entrée, expliquée dans le chapitre 2. Pour chaque mesure de concentration de chacun des composés effectuée par les TD-GC-FID, une incertitude a été attribuée, elle a été déterminée pour 29 composés présents dans l'étalon et estimée pour les autres composés. Ensuite, les données manquantes aussi bien des concentrations que de leurs incertitudes associées ont été remplacées par la médiane horaire mensuelle et la médiane horaire mensuelle multipliée par 4 respectivement dans le cas de données non mesurées et par la $\frac{LD}{2}$ et $\frac{5LD}{6}$ respectivement dans le cas de données inférieures à la limite de détection. Entre 17 et 19 % des données ont été remplacées en raison de problèmes techniques.

Enfin, une solution optimale a été choisie à partir de l'examen de différents paramètres du modèle PMF. La **Figure 4-1** illustre sous forme d'exemple la méthode de détermination de la

solution optimale pour le printemps 2019 qui a été expliquée au chapitre 2 partie 5.2. Dans cet exemple une solution à 6 facteurs a été retenue.



3

Nombre de facteur	Corrélation modèle vs mesures
3	0,90
4	0,91
5	0,91
6	0,92
7	0,94
8	0,94
9	0,93
10	0,94
11	0,94
12	0,95

1 Une diminution de la pente est observée pour une solution entre 6 et 7 facteurs

2 Une brusque rupture de pente est observé à partir de 6 facteurs

3 Le r^2 s'améliore jusqu'à 7 facteurs puis se stabilise

Figure 4-1: *Procédure de détermination de la solution optimale du PMF*

Le **Tableau 4-1** résume les solutions optimales retenues pour chaque saison avec un nombre de facteurs variant entre 6 et 7. Cependant, certains facteurs présentent un comportement saisonnier. De ce fait, les facteurs composant chaque saison varient. Concernant le coefficient de détermination (r^2), ce dernier varie de 0,87 à 0,94 montrant la bonne qualité de la modélisation globale par rapport aux mesures. En regardant le r^2 sur les espèces en particulier, pour chaque saison 15 à 20 espèces différentes présentent un r^2 supérieur à 0,75 à l'exception d'été 2020 mettant en avant la qualité de la modélisation sur une grande variété d'espèces.

Tableau 4-1: *Liste des paramètres appliqués au PMF pour optimiser chaque solution*

	Printemps 2019	**Eté 2019**	**Automne 2019**	**Hiver 2020**	**Printemps 2020**	**Eté 2020**
m (mesures)	1034	1528	2183	1706	2208	1201
n (espèces)	62	59	57	56	42	54
f (facteurs)	6	7	7	7	6	7
Q (model)	57532	79043	108751	83202	102290	56069
$NMHC_{modèle}$ vs $NMHC_{mesures}$ (r^2)	0,874	0,924	0,905	0,896	0,909	0,937
F Peak	-0,5	-1,5	-2,5	-4	-2,5	-2
Ratio moyen (modèle vs mesures)	0,93	0,96	0,92	0,92	0,90	0,84
Nombre d'espèces ayant un r^2 > 0,75 pour modèle vs mesures	15	19	15	20	16	7

Ensuite, l'analyse des différentes solutions a été effectuée pour identifier des signatures de sources attribuables aux facteurs PMF. Pour chaque saison, les évolutions des contributions des signatures de source de HCNM à Marseille ont pu être déterminées et analysées. Enfin, l'impact

potentiel de chacune des sources à la formation d'O_3 et d'AOS a également été calculé pour chaque saison sur la base des potentiels de formation connus de chacune des espèces. Ce travail est présenté sous la forme d'un article prêt à être soumis au journal ACP.

2. Source apportionment of a wide volatility range of NMHC at Marseille – France

Authors

Marvin Dufresne[1,2], Thérèse Salameh[2], Thierry Leonardis[2], Alexandre Armengaud[3], Stéphane Sauvage[2]

Affiliations

[1]: French Environment and Energy Management Agency 20, avenue du Grésillé - BP 90406 49004 Angers Cedex 01 France

[2]: IMT Nord Europe, Institut Mines-Télécom, Univ. Lille, Centre for Energy and Environment, F-59000 Lille, France

[3]: Atmosud, Le Noilly Paradis - 146 rue Paradis, 13006 Marseille, France

Abstract or graphical abstract:

Long-term measurements of VOC concentration are crucial to improve our knowledge of their contribution to atmospheric chemistry, especially in region with high photochemistry such as the Mediterranean Basin. An eighteen months field measurement campaign has been conducted in Marseille between March 2019 and August 2020 for the online measurement of C2 to C16 NMHC using two TD-GC-FID instruments. The positive Matrix Factorization model has been applied to this dataset for each season. Six factors were identified yearlong (traffic exhaust, fuel evaporation, industrial 1 and 2, regional and local urban background and IVOC) and two were identified as seasonal factor (biogenic in summer and residential heating during cold period).

The traffic (exhaust and evaporation) is the first contributor to NMHC concentration measured with a relative contribution of about 40 % in the exception of spring 2020 where the relative contribution was only 25 %. The potential contribution of each factor to secondary pollutants formation has been evaluated. Results reveal that the industrial 2 source is potentially one of the most important contributors to the Secondary Organic Aerosol formation potential despites the low contribution of this factor to NMHC concentration.

The impact of the lockdown due to Covid-19 is clearly visible on all sources and especially on the traffic source. The contribution of this source has decreased by a half during spring 2020 in comparison with other seasons.

A comparison of these results with emission inventories should be useful to evaluate their accuracy for a better understanding of the atmospheric pollution occurring at Marseille.

Keywords:

NMHC sources, Marseille, source apportionment, pollution impact, yearlong measurement

Highlights:

- Six sources have been identified yearlong (evaporation and exhaust from traffic, regional and local urban background, industrial 1 and 2 and IVOC) and two sources have a seasonal profile (residential heating and biogenic).
- Traffic (evaporation and exhaust) is the first emitter of NMHC at Marseille.
- The industrial 2 emission source is a potentially important contributor to SOA formation despite its low contribution to NMHC concentration.
- There is a clear effect of the Covid-19 lockdown on NMHC concentration especially from traffic

1 Introduction

Non-Methane HydroCarbons (NMHC) are emitted into the atmosphere by different sources. These sources are either of anthropogenic origin like road traffic, residential heating, solvent use and industrial activities or of natural origin like biogenic emissions from plants, trees, etc. (Wang et al., 2020; Panopoulou et al., 2018; Thera et al., 2019). Once emitted, these compounds participate to the tropospheric photochemistry contributing to the formation of secondary pollutants like ozone and Secondary Organic Aerosols (SOA) which may impact health and climate (Lelieveld et al., 2015).

Some of these NMHC like benzene and 1,3-butadiene are classified as carcinogenic by the International Agency for Research on Cancer (IARC). Besides the health impact of some of these NMHC, secondary pollutants have also an impact on health. A recent publication from the World Health Organization (WHO) has pointed out that there are 4.2 million of people dying of diseases each year linked to ambient air pollution and 9 persons out of 10 in the world breathe polluted air (World Health Organization, 2018).

Air pollution is even more dramatic in urban environment with, according to the WHO more than 80 % of people living in urban areas where air pollution exceed the WHO air quality guidelines (World Health Organization, 2016). Some urban environments like the

Mediterranean basin are particularly affected by ambient air pollution and its consequences due to the growing urbanization in this region, as well as to considerable anthropogenic and environmental pressures, with the contribution of important sources from industries and shipping. Additionally, the Mediterranean climate, with high photochemistry, is favorable to the formation of secondary pollutants which makes this region a hot spot of global warming (Lelieveld et al., 2014). The ChArMEx project (Chemistry - Aerosols Mediterranean Experiments) through a coordinated experimental effort, aimed at assessing the budget and the climatology of atmospheric pollutants and their impact on air quality and climate. The associated TRANSEMED (TRANSport, Emissions and Mitigation in the East Mediterranean) focused on atmospheric pollution due to anthropogenic activities in urban areas of the Eastern part of the Mediterranean basin. In this frame, studies have shown high level of organic compounds in Beirut, Athens and Istanbul (Salameh et al., 2016; Panopoulou et al., 2018; Thera et al., 2019). Concerning the western part, a study has been performed in Cape Corsica, a remote site (Michoud et al., 2017) but there is a lack of studies on urban areas in this part of the basin. Marseille, a French city in the western part of the Mediterranean basin is of interest to improve our knowledge concerning air pollution in this urban area of the basin. Due to its proximity with an important industrial complex, a part of the port inside the city and an important anthropogenic activity (the second city and the third metropole in France in term of inhabitants) Marseille is particularly affected by air pollution.

In Marseille, frequent ozone pollution episodes are observed in summer while PM pollution events occur mainly in winter (Chazeau et al., 2021). The significant health impact of ambient air pollution has been demonstrated in Marseille (Khaniabadi and Sicard, 2021; Magazzino et al., 2020).

Despite these secondary pollutant pollution events, there are still few studies concerning NMHC in Marseille and the last one occurred 20 years ago and only during few weeks (Coll et al., 2010). According to CITEPA (CITEPA, 2022), some NMHC source emissions have highly decreased in the last years. This decrease may be visible on NMHC concentrations (Waked et al., 2016), but uncertainties associated to NMHC emission inventories are still high especially regarding their speciation (Thunis et al., 2016; Trombetti et al., 2018). Moreover, heavier NMHC like Intermediate Volatility Organic Compounds (IVOC) are not well investigated in the literature despite their important contribution to the SOA formation (Ots et al., 2016) and have not been investigated in Marseille yet. This lack of knowledge increases uncertainties of

local and regional emission inventories that are used as inputs in the chemistry-transport models used for the implementation of policies to prevent air pollution episodes.

The aim of this work is to identify and quantify the major sources of NMHC at an urban background site in Marseille-France over a one year and a half dataset and evaluate their impact on air pollution. A large set of speciated NMHC from C2 to C16 including IVOC has been continuously measured on an hourly basis from March 2019 to August 2020 providing a unique database.

2 Experimental procedure

2.1 Measurement site

A field campaign was conducted from March 2019 to August 2020 at "Marseille – Longchamp", an urban background station operated by the local Air Quality Monitoring Network (AASQA) - AtmoSud. This measurement station is located in a residential area, in the Longchamp Park more precisely, at 43°18'19" latitude north, 5°23'41" longitude east and at an altitude of 71 m above sea level. The measurement site (**Figure 4-2**) is at 2 km of the port in the east-southeast and at 100 m of the nearest road axis. Industrial sources are located farther: a plastic industry at 9 km eastern the site, metallurgical manufactory and industrial port of Fos-Marseille at 40 km in the west-northwest, and a petrochemical industry at 27 km in the northwest. The airport is located at 20 km in the northwest.

Marseille has a typical Mediterranean climate with rainy winter and dry summer. Meteorological conditions during the campaign will be discussed in results and discussion section.

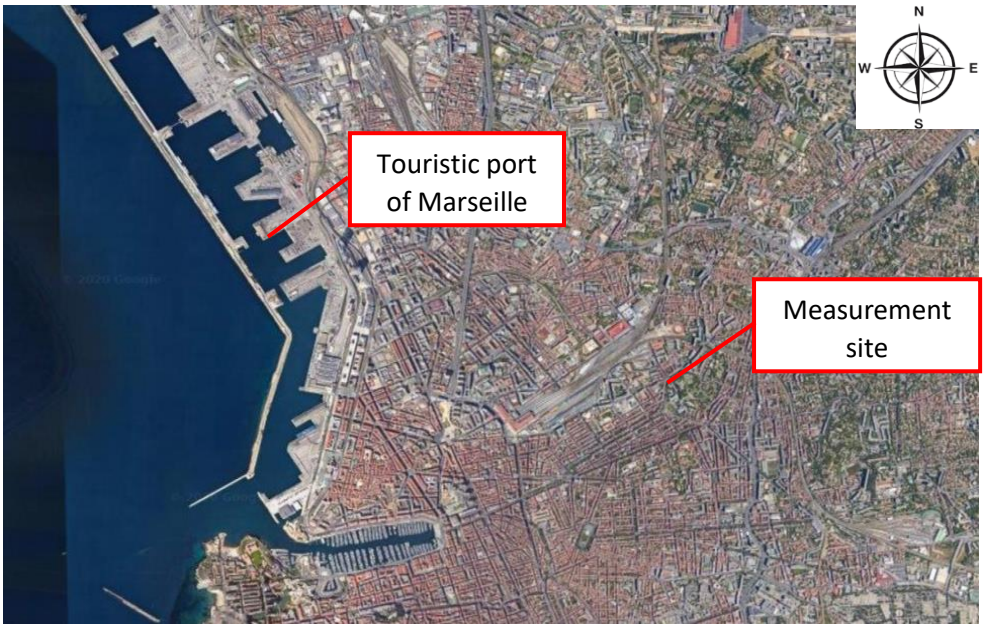


Figure 4-2: *The measurement site in Marseille*

2.2 Material and methods

Two TD-GC-FID (Thermal Desorber-Gas Chromatography-Flame Ionization Detector), from Perkin Elmer and Chromatotec, have been implemented at the measurement site allowing the hourly measurement of 70 NMHC (Non-Methane HydroCarbons) from 2 to 16 carbon atoms. Perkin-Elmer instrument (Perkin-Elmer, Waltham, USA) measures a total of 61 NMHC with a number of carbon atoms between two and ten thanks to two FID. Chromatotec instrument allows the measurement of a total of 44 C6 to C16 NMHC (C6 – C16 TD-GC-FID from Chromatotec, Val-de-Virvée, France). The combination of the measurement of these two devices gives us the mixing ratio of 35 common compounds.

Compounds are pre-concentrated in a trap and transferred to the chromatographic columns via a heated transfer line. Technical details of the devices are given in **Table 4-2**.

Table 4-2 : *characteristics of installed instruments*

	TD-GC-2FID	**TD-GC-FID**
Manufacturer	Perkin-Elmer	Chromatotec
Sampling flow	25 $mL.min^{-1}$	63 $mL.min^{-1}$
Trap composition	100 mg of carbosieve SIII and 20 mg of carbopack B	Unknown composition **
Trap temperature	Min : -30°C Max : 300°C	Min : ambient Max : 380°C
Column composition	Column A : CP Sil 5CB (50m × 0,25mm × 1µm) Column B : Plot Al_2O_3/Na_2SO_4 (50m × 0,32mm × 5µm)	Metallic capillary column MXT30CE (30m × 0,28mm × 1µm)
Detection limit	10 – 16 ppt *	5 – 12 ppt

*: Except for ethane, ethene, propane, propene and acetylene which have respectively a detection limit of 104, 45, 102, 35 and 65 ppt.

**: This information is not communicated by the supplier.

A nafion dryer has been added in the sampling line of the TD-GC-2FID to remove water as it can affect NMHC measurements by increasing their concentration up to a factor of 2.2 for some compounds like ethene (Bourtsoukidis et al., 2019). In addition an ozone scrubber made of a 15 cm KI-coated copper tube coated with, prevented ozone effect on the most reactive species like alkenes (Bourtsoukidis et al., 2019).

A certified standard prepared by the NPL (National Physical Laboratory, Teddington, England) is used to calibrate both devices during the whole campaign, including 29 NMHCs at 4 ppb level. For compounds that are not present in the NPL standard, the theoretical response factor of FIDs has been calculated by using a reference compound and the effective carbon number (ECN) (Sternberg et al., 1962; Dietz, 1967).

2.3 IVOC calibration method

In the absence of a calibration standard for IVOC measured by the C6 – C16 TD-GC-FID, a calibration procedure has been developed to check the relevance in using ECN. Only hexadecane showed significant differences where a special caution on its concentrations should be considered.

During the whole campaign, the running time of both instruments was higher than 80 % leading to a unique hourly dataset of C2 – C16 NMHC for one year and half.

Besides these instruments, other analyzers were running for the measurement of NO_x, O_3, SO_2, CH_4 and CO_2, as well as an aethalometer for the measurement of black carbon concentrations, a particle counter and an ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor). Meteorological parameters such as temperature, pressure, wind speed and wind direction complete the dataset.

2.4 Quality assurance/Quality control

During the whole campaign many Quality assurance/Quality control (QA/QC) tests have been made to ensure the quality of the dataset, based on ACTRIS (Aerosols, Clouds and Trace gases Research InfraStructure) guidelines (Reimann et al., 2018). Both instruments repeatability and reproducibility have been checked many times during the campaign. Comparison have also been made between both instruments on common species and for a same instrument between isomers. More details are available on the supplementary material in the quality control section.

2.5 Source apportionment by positive matrix factorization (PMF)

2.5.1 PMF model description

Our dataset of NMHC was analyzed by using the EPA PMF 5.0. This statistical model has been thoroughly described elsewhere (Paatero and Tapper, 1994; Paatero, 1997). In this study, the dataset has been separated into six seasons (from spring 2019 to summer 2020) analyzed separately with the PMF.

An input dataset is considered by the PMF as a matrix X of n concentration values and m compounds. The objective of the PMF is to solve the chemical mass balance between measured compounds concentrations and source profiles following the equation 4-1 where the matrix $G(n \times p)$ is the factor contribution, $F(p \times m)$ the factor profile, p the number of factors, n the measurements, m the species and $E(n \times m)$ the residual part.

$$X = F(p \times m).G(n \times p) + E(n \times m) \qquad \text{(equation 4-1)}$$

The solution of this equation is given by minimizing the residual sum of square Q (see equation 4-2 for Q definition) until the value of Q is converging into a similar minimum for F and G.

$$Q(E) = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m}\left(\frac{e_{ij}}{s_{ij}}\right)^2 \qquad \text{(equation 4-2)}$$

s_{ij} is the uncertainty on the measurement for the species i in the sample j and e_{ij} is the residual. Compounds will be linked to a specific factor meaning a correlation between these compounds due to an emission from a same source or an impact of the same drivers.

2.5.2 Uncertainties calculation

As shown on the equation above, the uncertainty is a prerequisite input for the PMF analysis. Hence, for each measurement from both devices, uncertainties have been calculated using the methodology proposed by the pan-European research infrastructure ACTRIS. The calculation is based on the sum of two types of errors, random error due to the precision of the device and systematic error. The details of the uncertainties calculation is explained by Hoerger et al., 2015.

Only compounds that are in the standard gas mixture have their uncertainties calculated following this methodology. It represents 28 compounds for the TD-GC-2FID and 13 compounds for the TD-GC-FID. The mean expanded relative uncertainty of these compounds is given in the supplement **Table S-4** for both devices. For the TD-GC-2FID the mean uncertainty range is between 15 and 40 % for the majority of NMHC, and 4 of the compounds have a mean expanded relative uncertainty exceeding 100 %. This is due to concentrations close to the Limit of Detection (LoD) most of the time during the campaign. For the TD-GC-FID, the mean expanded relative uncertainty range is between 5 and 25 % for the majority of NMHC.

2.5.3 Dataset missing values and limit of detection

During the campaign some data were missing or below the LoD. These data must be replaced as missing values are not accepted by the PMF. Concerning concentrations below the LoD, missing values are replaced by the LoD divided by 2 and uncertainties are calculated following the equation 4-3:

$$U = \frac{5}{6} \times LoD \qquad \text{(equation 4-3)}$$

Where U is the uncertainty (in µg.m^{-3}).

The missing values are replaced with the hourly median of the month where there are missing values. In this case, the uncertainty associated is the hourly median previously calculated multiplied by 4.

2.5.4 Determination of the optimal solution

For each season several base runs were performed with a number of factors varying from 3 to 12. Several parameters have been plotted versus the number of factors to determine the best solution following the method from Lee et al., 1999 and Hopke, 2000.

An additional parameter F Peak has been used to optimize solutions while checking the rotational variability.

As results, six factors were selected from spring 2019 and 2020 and summer 2020 while seven for the other seasons. All quality indicators are summarized in **Table 4-3**. The "bootstrap" test results showed determination coefficients above 0.6 for all seasons reinforcing the robustness and stability of PMF results.

Table 4-3: *mathematical diagnostic for the PMF results*

	Spring 2019	**Summer 2019**	**Fall 2019**	**Winter 2020**	**Spring 2020**	**Summer 2020**
n (sample)	1034	1528	2183	1706	2208	1201
m (species)	62	59	57	56	42	54
k (factors)	6	7	7	7	6	6
Q (model)	57532	79043	108751	83202	102290	56069
$NMHC_{modeled}$ vs $NMHC_{measured}$ (r^2)	0.874	0.924	0.905	0.896	0.909	0.937
F Peak	-0.5	-1.5	-2.5	-4	-2.5	-2
Mean ratio (modeled vs measured)	0.93	0.96	0.92	0.92	0.90	0.84
Number of species with $r^2 > 0.75$ for modeled vs measured	15	19	15	20	16	7
"Bootstrap" minimum (in %)	80	99	94	96	93	79

3 Results and discussion

3.1 Meteorological conditions

The meteorological conditions during the campaign are given in **Table 4-4** on a seasonal basis. During the campaign, three wind directions were dominant. One originates from the north-northwest corresponding to the Mistral, a typical wind of the region characterized by a dry and high wind speed. The two other dominant winds are from the east/east-northeast and the west/west-southwest and are corresponding to the land – sea breeze circulation. The land breeze is occurring during nighttime with lower temperature than during daytime and then a lower Planetary Boundary Layer (PBL). Furthermore, in land breeze conditions, air masses are coming from land with potential NMHC emissions whereas in sea breeze conditions, air masses

are coming from the sea and are poorly polluted. The **Figure 4-3** shows the wind rose during all the campaign.

Table 4-4 : *meteorological conditions at the measurement site between the 21/03/2019 and the 31/08/2020*

	Spring 2019	Summer 2019	Fall 2019	Winter 2020	Spring 2020	Summer 2020
Temperature range (°C)	6.9 – 24.3	13.5 – 34.6	5.5 – 28.0	5.4 – 19.8	3.8 – 25.6	14.9 – 31.8
Mean temperature (°C)	15.6	24.3	17.2	11.6	15.5	23.4
Max wind speed ($m.s^{-1}$)	3.5	2.5	3.5	4.5	5.8	3.3
Mean wind speed ($m.s^{-1}$)	1.0	0.7	0.8	1.1	0.9	0.7

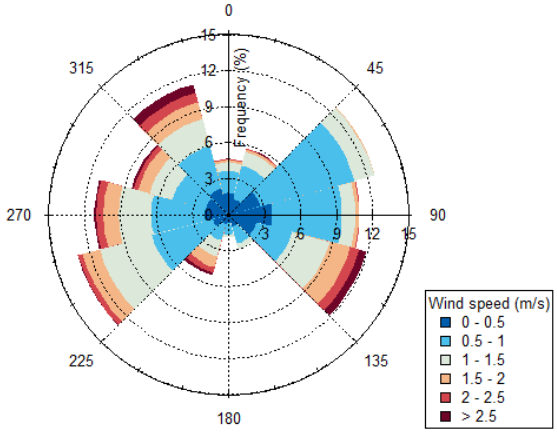


Figure 4-3: *Wind rose of the entire period of the campaign*

3.2 General overview

The **Figure 4-4** shows the monthly variability of NMHC families: alkanes C2-C3, alkanes C4-C5, alkanes C6-C9, IVOC (alkanes C10 – C16), alkenes C2-C3, alkenes C4-C6, aromatics and acetylene. Alkenes concentrations are invalidated between March 2020 and June 2020 due to technical issues. Highest concentrations are observed during cold period between November 2019 and January 2020 and could be explained in one hand by the importance of NMHC emissions from residential heating in the surroundings, low PBL height, and, in another hand, by the photochemical decay undergone in warm period by such reactive species.

Table 4-5 shows the comparison of some NMHC concentrations from other studies with the ones obtained in this study in winter and summer. Compared to other Mediterranean cities like Athens or Beirut, NMHC concentrations are drastically lower in Marseille pointing out different country regulations for air quality. On the other hand, measured concentrations at Marseille are

lower than those measured in other French cities (Paris, Lyon, Strasbourg) especially ethane, ethylene and benzene. Additionally, there are some differences between Paris, Lyon, and Strasbourg that might be due to local particularities. Between 2010 (the year of the Paris dataset) and 2019 (the year of the Marseille's dataset) there is a decrease of 20 % of NMHC emissions according to the CITEPA (CITEPA, 2020) and this trend is more or less visible depending on NMHC species (Waked et al., 2016). The most affected sector by this decreasing trend is road transport which is an emitter of alkenes, acetylene, alkanes from C4, and aromatics (Baudic et al., 2016).

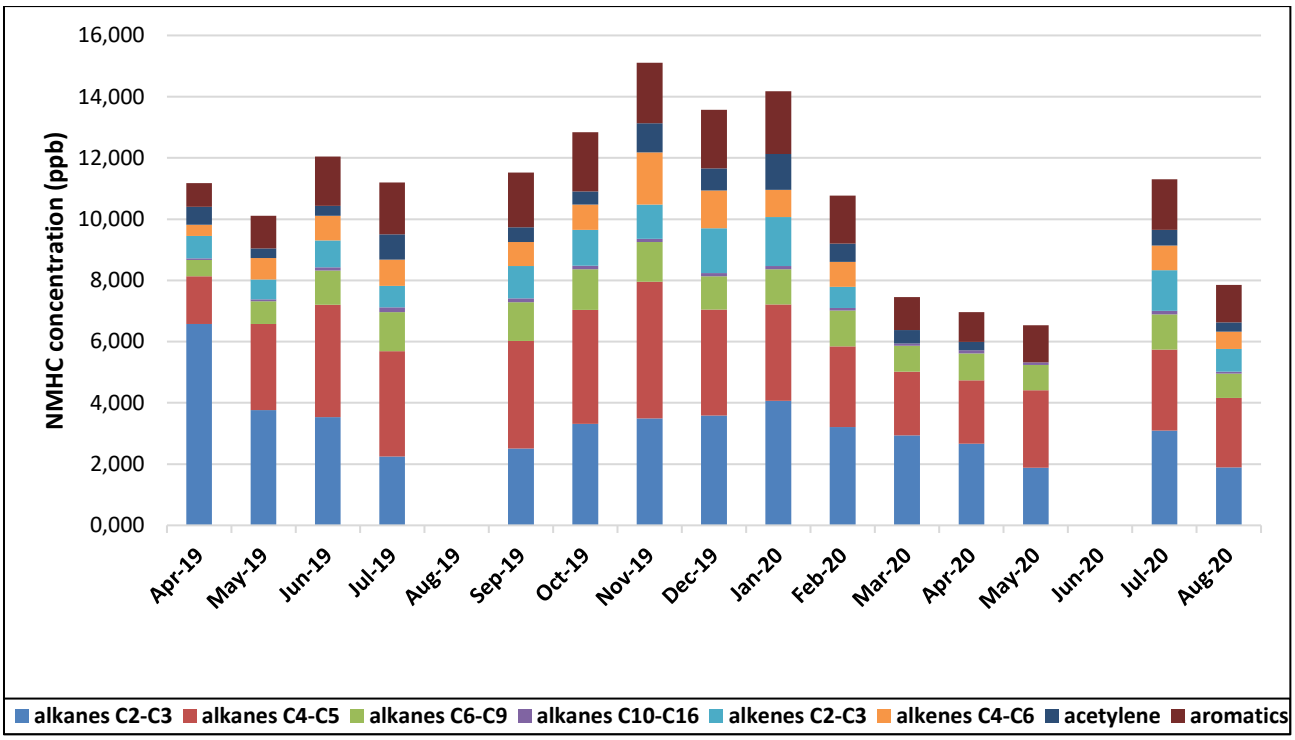


Figure 4-4: *Monthly variability of NMHC families measured during the one year and half campaign*

Table 4-5: *NMHC concentration (in ppb) comparison between French cities and cities in the Mediterranean basin*

	Beirut winter 2012 (Salameh et al., 2015)	**Beirut summer 2011 (Salameh et al., 2015)**	**Athens winter 2016 (Panopoulou et al., 2018)**	**Marseille winter 2020 (this study)**	**Marseille summer 2019 (this study)**	**Paris 2010 yearlong (Baudic et al., 2016)**	**Strasbourg Yearlong (2003 – 2013) (Waked et al., 2016)**	**Lyon yearlong (2007 – 2013) (Waked et al., 2016)**
Ethane	2.8	1.6	4.5	2.4	2.1	3.8	3.0	4.1
Ethylene	2.1	3.3	4.1	1.1	0.6	1.6	2.1	3.3
Acetylene	2.2	2.3	4.2	0.7	0.6	0.5	0.8	0.8
Isopentane	7.0	8.3	4.7	0.6	1.1	1.8	0.7	1.1
Benzene	0.5	0.6	0.8	0.6	0.1	1.1	1.0	1.5
Toluene	2.2	3.8	2.2	0.5	0.5	0.8	0.3	1.4
Ethylbenzene	0.3	0.5	0.4	0.1	0.1	/	/	/
m,p-xylenes	0.9	1.8	1.2	0.3	0.4	/	/	/
o-xylene	0.3	0.6	0.4	0.1	0.1	/	/	/

3.3 PMF factor identification and contribution

Similarly, for all seasons five PMF-factors have been identified related to the sources traffic exhaust, fuel evaporation, industrial 1 and 2, local and regional urban background and one factor associated to IVOC. In addition, two season-specific factors have also been identified as related to biogenic source in summer and to residential heating during cold period. Details of each source are reported below.

3.3.1 Traffic exhaust

In Marseille the car fleet is characterized by an important part of vehicle running on diesel (71.5 %) and a part of 10 % of two-wheeler according to AtmoSud. The proportion of two-wheeler is similar to the one in Paris comprised around 10 and 20 % (Baudic et al., 2016; Salameh et al., 2019).

The factor defined as traffic exhaust is characterized by an important part of aromatic compounds, C7-C8 alkanes and to a lesser extent by C2-C3 alkenes. For each season, around 50 % of the variability of toluene and 1,2,4-trimethylbenzene and 40 % of the variability of isooctane and heptane are explained by this factor. The variability of xylenes and C2-C3 alkenes is explained by this factor by 30 % and 15 % respectively (**Figure 4-5**). Same compounds have been found in traffic exhaust profiles from other studies (Salameh et al., 2016; Panopoulou et al., 2021). In Panopoulou et al., 2021, aromatics compounds and C6 – C9 alkanes are mainly explained by a vehicular exhaust factor but alkenes are separated into a fuel combustion factor due to many combustion processes like residential heating and traffic. In this study, alkenes are

present in the traffic exhaust factor but they are explained by the residential heating factor during cold period by 50 % (**see part 3.3.3**). Despite the separation of these two combustion processes, there is a correlation between the traffic exhaust and the residential heating factors with a correlation coefficient R of 0.50 in fall 2019, 0.61 in winter 2020 and 0.31 in spring 2020 when the traffic was low.

More generally, C2 – C3 alkenes are good tracers of combustion processes (Warneke et al., 2007; Parrish et al., 2009) but to distinguish between specific combustion processes other ratios can be verified. For instance, the benzene to toluene (B/T) ratio is a commonly used ratio to determine the origin of the combustion process (Wang et al., 2014 and references therein). A B/T ratio below 0.5 is associated to traffic exhaust and a ratio above 2 to wood or coal burning (Wang et al., 2014). Nevertheless, these values can vary depending on many parameters (type of vehicle, type of wood, regulations, etc…). In the case of Europe, the benzene is expected to have a lower contribution to the traffic exhaust due to the Directive 98/70/EC for reduction of benzene emission from fuel and solvents (https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1998/70/oj). In this study, the B/T ratio from the factor called traffic exhaust is varying from 0.15 in spring 2019 to 0.07 in summer 2020 pointing out the traffic exhaust origin of this factor on one hand and the low contribution of benzene due to the European directive in another hand.

As shown in **Figure 4-6**, it is worth noting that the traffic exhaust chemical fingerprints obtained from independent PMF analysis are very close regardless the season pointing out the representativeness of this factor in PMF results and supporting the choice to separate PMF analysis by seasons.

As tracers of combustion processes, the variability of NO and NO_2 are compared with the contribution of this PMF factor. The correlations and the associated p-values (**Table 4-6**) are season dependent with R varying from 0.48 in summer to 0.63 in winter for NO_2 and from 0.06 in spring to 0.60 in winter for NO. This result may be due to the effect of photochemistry in summer favoring the conversion of NO to NO_2 in addition to the regional NO_2. The p-value is always below 1 % showing a significant correlation between NO_2 and the traffic exhaust factor but the correlation is not clearly visible for NO due to the distance between the station and the road and the short lifetime of NO. The exception of fall 2019 and winter 2020 can be explained by a lower photochemistry during these seasons.

The average diurnal profile of the contribution of this factor is shown in **Figure 4-14**. One peak is visible at around 07:00 am UTC and a smaller one around 06:00 pm UTC. These peaks are

characteristics of traffic emission corresponding to rush hours and are similar to the ones in other French cities like Dunkirk (Badol et al., 2008) and Paris (Languille et al., 2020).

Concerning the seasonal variability, highest values are observed in winter (around 6 µg/m^3) and lowest values in summer (around 4 µg/m^3) (see **Table 4-12** in **part 3.5**). This difference could be explained by the i) increase of emissions due to the cold start of vehicles (Clairotte et al., 2013; George et al., 2015; Ludykar et al., 1999) and ii) the potential photochemical decay of reactive compounds in summer (Filella and Peñuelas, 2006), with an important dilution due to the height of PBL. The same seasonal variability has been observed in Athens, a Mediterranean city, for the traffic exhaust factor (Panopoulou et al., 2021).

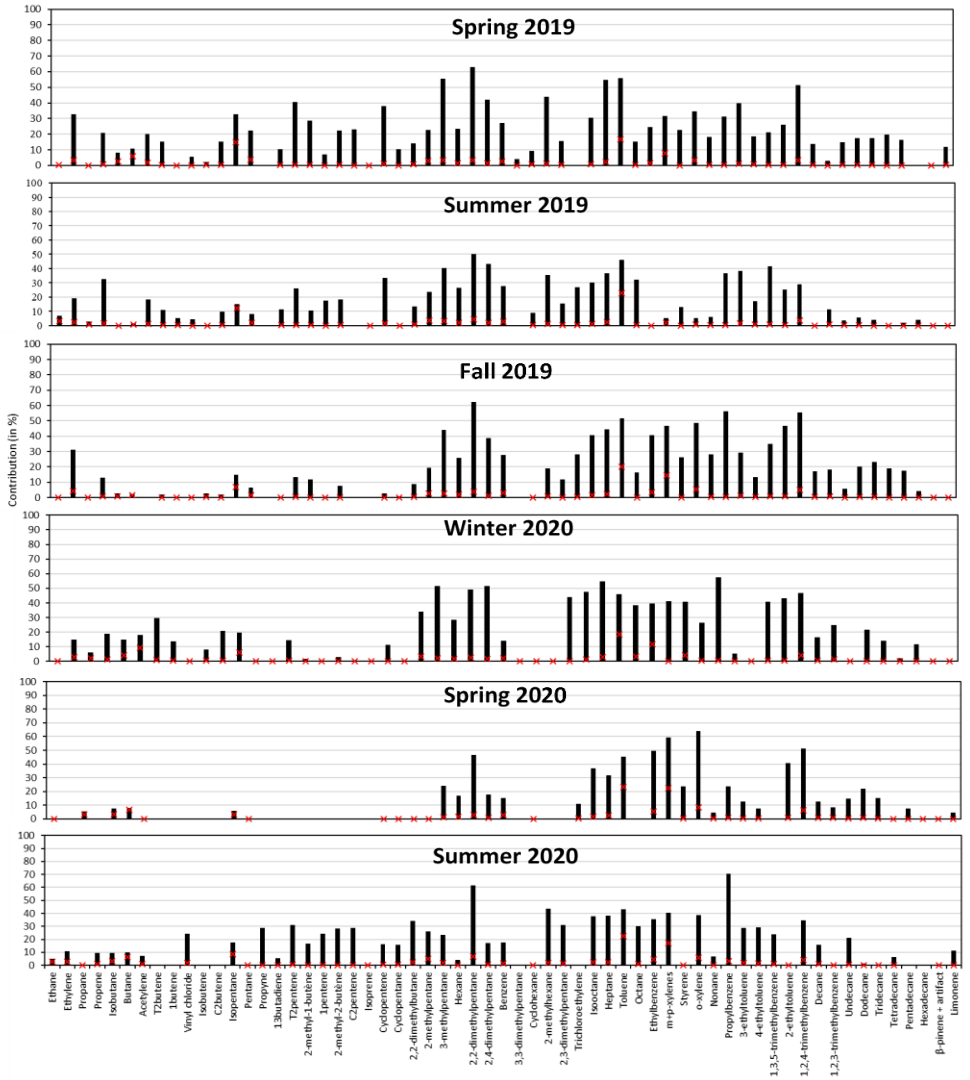


Figure 4-5: *Traffic factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor*

Table 4-6: *Pearson correlation coefficient and p-value for the traffic exhaust factor with NO and NO_2 for all seasons. *** means a p-value < 0.001 %, ** a p-value between 0.001 % and 1 % and * a p-value >1 %*

		Spring 2019	*Summer 2019*	*Fall 2019*	*Winter 2020*	*Spring 2020*	*Summer 2020*
NO_2	**Pearson correlation coefficient**	0.60	0.48	0.54	0.63	0.64	0.49
	P-value (%)	***	***	***	***	***	***
NO	**Pearson correlation coefficient**	0.06	0.09	0.34	0.60	0.07	0.11
	P-value (%)	*	**	***	***	**	**

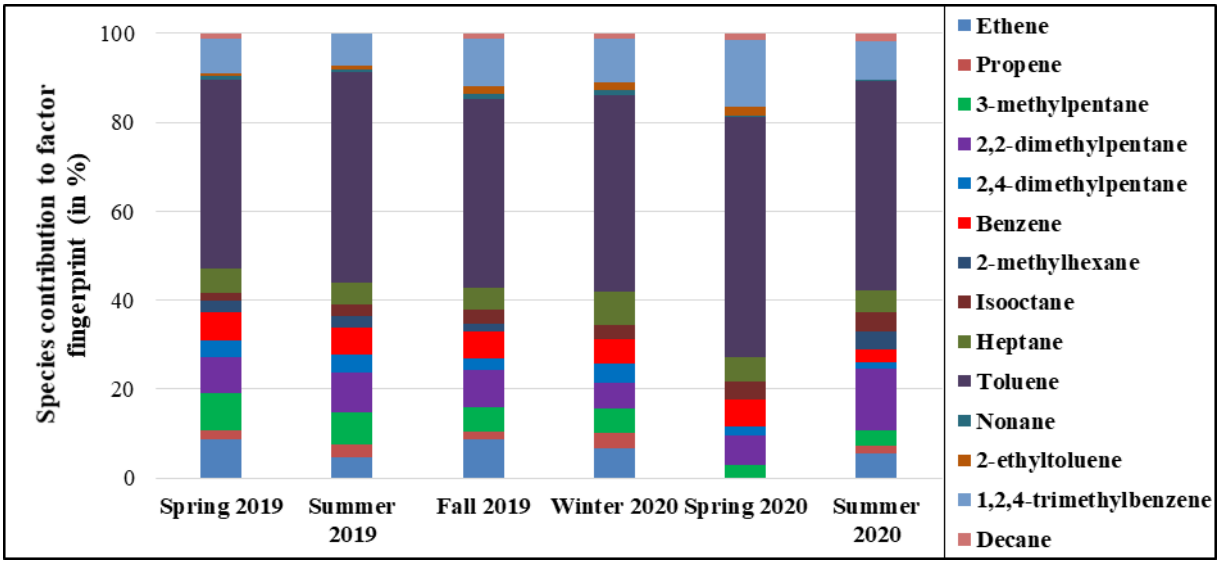


Figure 4-6: *traffic exhaust fingerprint of 14 NMHC for each season (for technical reasons, ethene and propene were invalidated in spring 2020)*

3.3.2 Fuel evaporation

In urban areas, fuel evaporation originates mainly from two types of sources either from vehicles, either from fuel stations. In the first case, the evaporation source intensity follows the diurnal profile of traffic while it is more scattered in the second case.

In this study, the chemical profile of this source is mainly composed of C4 – C5 alkenes and C4 – C6 alkanes (**Figure 4-7**), explained by 40 to 80 % and 25 to 50 % respectively by this factor. Isopentane represents a key compound of this factor. Based on Baudic et al., 2016, high contribution of isobutane and butane was found in fuel evaporation source and C5 – C6 alkanes

in traffic exhaust. Other studies, Salameh et al., 2016 and Panopoulou et al., 2021, showed respectively, an important contribution of C4 – C5 alkanes related to traffic and fuel evaporation, and C5 alkanes in fuel evaporation. In this study, there is a high proportion of C5 – C6 alkanes during all seasons, and a high proportion of isobutane and butane in spring and summer 2019 which is in accordance with fuel evaporation profiles from near field measurements (Salameh et al., 2019).

A fuel station is located at 500 meters in the east of the measurement station and is a potential source of the observed isopentane concentrations especially when the winds come from the east during land breeze. However, the pollution rose in summer 2019 (in supplement, **Figure S-6**) does not show a clear influence of the east wind to this factor's contribution.

The seasonal variability of this factor is linked to the temperature with highest values in summer when the temperature is high (around 8 µg/m^3) and lowest values in winter (around 6 µg/m^3). This seasonal variability is similar to the one of the fuel evaporation related to traffic factor in Panopoulou et al., 2021.

This factor has a correlation coefficient R varying between 0.07 and 0.43 with NO (with the exception of spring 2020 where the value of R is 0.01), and varying between 0.39 and 0.61 with NO_2 with a p-value always below 5 % (with the exception of spring 2020 for NO) meaning a significant correlation between the fuel evaporation factor and NO_2 and NO to a lesser extent (**Table 4-7**). The diurnal profile of this factor (**Figure 4-14**) is similar to the diurnal profile of the traffic exhaust factor. All these findings confirm that this factor corresponds to the fuel evaporation related to traffic. In addition, the contribution of this factor correlates quite significantly (0.41 to 0.61) with the one of traffic-related factor.

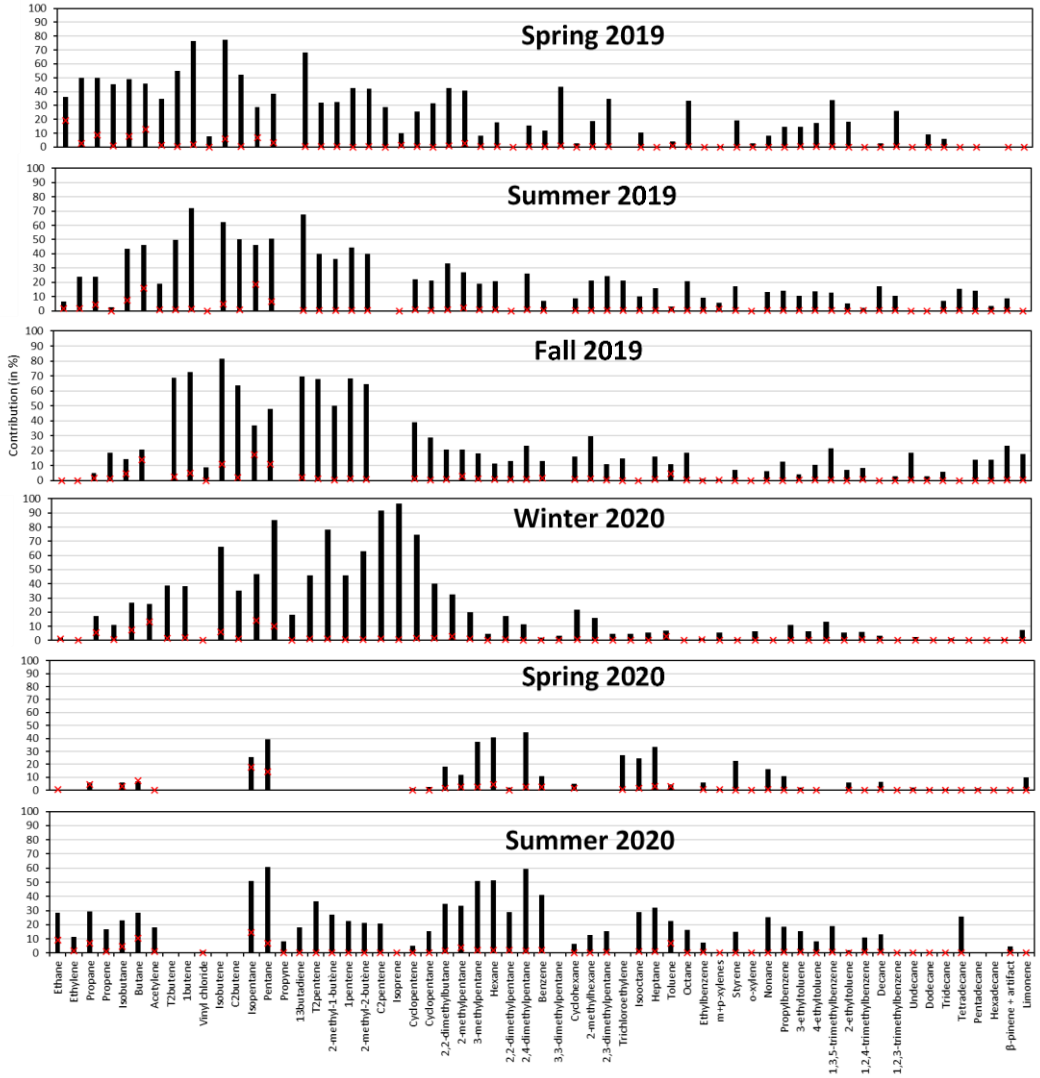


Figure 4-7: *Evaporation factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor*

Table 4-7: *Pearson correlation coefficient and p-value for the fuel evaporation factor with NO and NO_2 for all seasons. *** means a p-value < 0.001 %, ** a p-value between 0.001 % and 1 % and * a p-value >1 %*

		Spring 2019	Summer 2019	Fall 2019	Winter 2020	Spring 2020	Summer 2020
NO_2	**Pearson correlation coefficient**	0.61	0.57	0.48	0.41	0.39	0.46
	p-value (%)	***	***	***	***	***	***
NO	**Pearson correlation coefficient**	0.12	0.12	0.43	0.32	0.01	0.07
	p-value (%)	**	***	***	***	*	*

3.3.3 Residential heating

The factor identified as residential heating is characterized by a large number of light alkanes and alkenes (C2 – C3), acetylene and some aromatics compounds like benzene and ethyltoluenes (**Figure 4-8**). This factor is observed only in fall 2019, winter 2020 and spring 2020. For each of these seasons the variability of light alkanes, alkenes and benzene is explained by more than 40 % by this factor (**Figure 4-8**). The diurnal variation of this factor shows a peak in the morning at 07-08 am UTC and a peak at 07-08 pm UTC which stays later in the evening (**Figure 4-14**). This factor contribution is independent of a specific wind direction explained by the residential area surrounding the station (not shown here)

This profile is similar to other profiles in the literature identified as residential heating (Sauvage et al., 2009; Baudic et al., 2016; Panopoulou et al., 2021). The diurnal profile is barely similar to the wood burning diurnal profile in Baudic et al., 2016 as well as the chemical fingerprint mainly composed of light alkanes and alkenes (C2 – C3), acetylene and benzene reinforcing the hypothesis of the residential heating origin of this factor.

As for traffic exhaust and fuel evaporation, there is a significant correlation with NO and NO_2 (around 0.45 and 0.50 for NO_2, and 0.13 and 0.50 for NO). But there is also a high and significant correlation with black carbon from wood burning (0.61 in fall 2019 and 0.80 and 0.78 in winter and spring 2020 respectively) (**Table 4-8**).

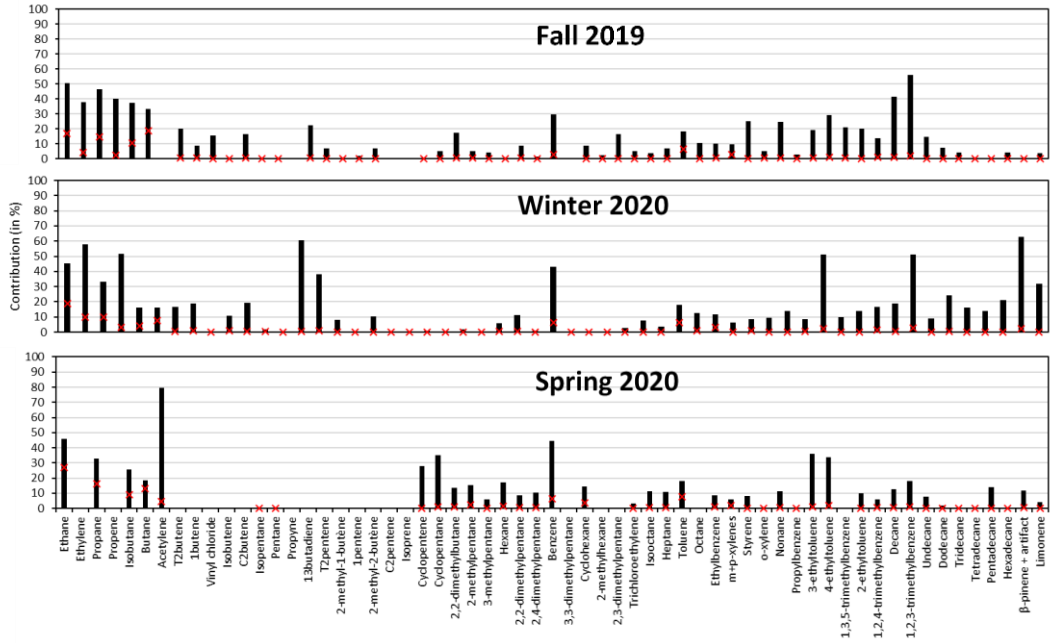


Figure 4-8: *Heating factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor*

Table 4-8: *Pearson correlation coefficient and p-value for the heating factor with NO, NO_2 and black carbon from wood burning for all seasons. *** means a p-value < 0.001 %, ** a p-value between 0.001 % and 1 % and * a p-value >1 %*

		Fall 2019	Winter 2020	Spring 2020
NO_2	**Pearson correlation coefficient**	0.48	0.50	0.45
	p-value (%)	***	***	***
NO	**Pearson correlation coefficient**	0.50	0.42	0.13
	P-value (%)	***	***	***
BC_{wb}	**Pearson correlation coefficient**	0.61	0.80	0.78
	p-value (%)	***	***	***

According to AtmoSud, in the Aix-Marseille metropole, 18 % of residences are equipped with fireplaces and 6 % of residences use wood burning as a principal heating source. All other residences are heated with natural gas or electricity. A low impact of wood burning can therefore occur. To determine an influence of the wood burning emissions to the residential heating factor, the B/T ratio is used and compared to the one obtained with traffic emissions for

the same seasons (**Table 4-9**). For the residential heating factor the B/T ratio is close to 1 in winter and spring 2020 whereas the same ratio is at 0.1 at the same period for the traffic exhaust factor showing the impact of wood burning. The presence of alkanes C2 – C3 shows that the residential heating factor is not exclusively explained by wood burning but also by natural gas used as well for residential heating. Indeed, alkanes C2 – C3 represent important tracers of the natural gas used for heating and cooking as well in cities (Baudic et al., 2016).

Table 4-9: *Benzene to Toluene ratio for the traffic factor and the residential heating factor from fall 2019 to spring 2020*

	Fall 2019	**Winter 2020**	**Spring 2020**
Residential heating	0.44	0.94	0.84
Traffic	0.14	0.12	0.11
$R_{heating/BCwb}$	**0.61**	**0.80**	**0.78**

3.3.4 Industrial 1

The following factor is characterized by the presence of cyclohexane explained by more than 70% by this factor, and benzene, cyclohexane and isooctane which are explained by around 15 to 35 % by this factor, regardless the season (**Figure 4-9**).

The temporal variability is characterized by a low background level and episodic high intensity peaks. Those peaks occurred exclusively during land breeze events corresponding to east wind direction (**Figure 4-10**). This sector points out the presence of a plastic production industry located in the east of the station. This factor is thus attributed to an industrial source.

A similar profile with high benzene and cyclohexane concentrations during nighttime has been found during a study held at the station of Marseille Prado (43°27'N latitude, 5°13'E longitude) where the impact of the plastic production industry on NMHC concentrations in Marseille has been pointed out (Troussier et al., 2005).

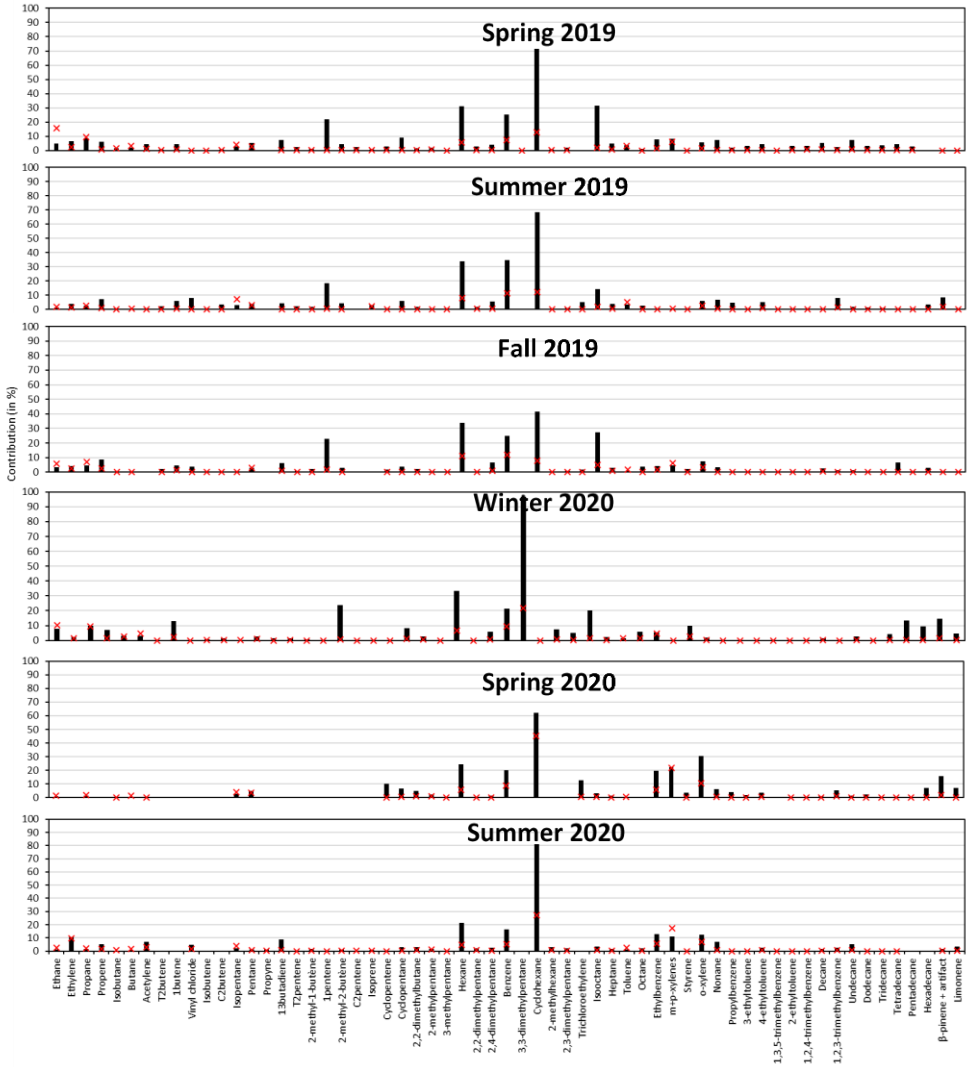


Figure 4-9: *Industrial 1 factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor*

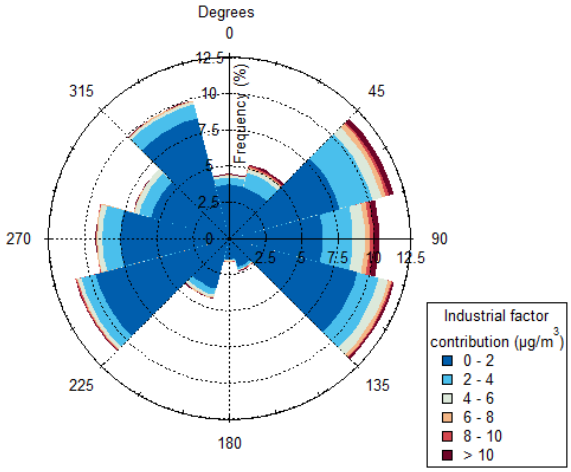


Figure 4-10: *Pollution rose of the industrial 1 factor during the whole campaign*

3.3.5 Industrial 2

A specific factor has been identified during all the seasons explaining from 35 to 60 % of the variability of xylenes (including o,m and p-xylenes) and ethylbenzene. The contribution's temporal variability of this factor shows low background levels with high peaks regardless the wind direction (in supplement, **Figure S-5**). This factor doesn't show any significant correlation with NO_x ruling out the link with a combustion source but is slightly correlated with the industrial 1 factor with a R varying from 0.24 in winter 2020 to 0.32 in summer 2019. It is worth noting that this factor is not separated from the industrial 1 factor in spring 2020 (**Figure 4-9**). Furthermore, this factor has not been observed in summer 2020.

The Atmosud Local Emission Inventory (LEI) shows a profile close to the one of this factor which is related to non-combustion industrial processes without any indication about the industry's type (**Figure 4-11**). There is a good agreement between this LEI emission source fingerprint and the industrial 2 factor's one with the exception of hexane and to a lesser extent toluene. Concerning the hexane, its behavior is highly explained by the industrial 1 factor which is linked to a specific industry. Therefore, differences on hexane contribution between the LEI and the industrial 2 factor could be explained by the presence of hexane in the factor industrial 1 which is not linked to a combustion process. Thus, this industrial 2 factor could be linked to an industrial factor as well but not clearly identified as the industrial 1 factor.

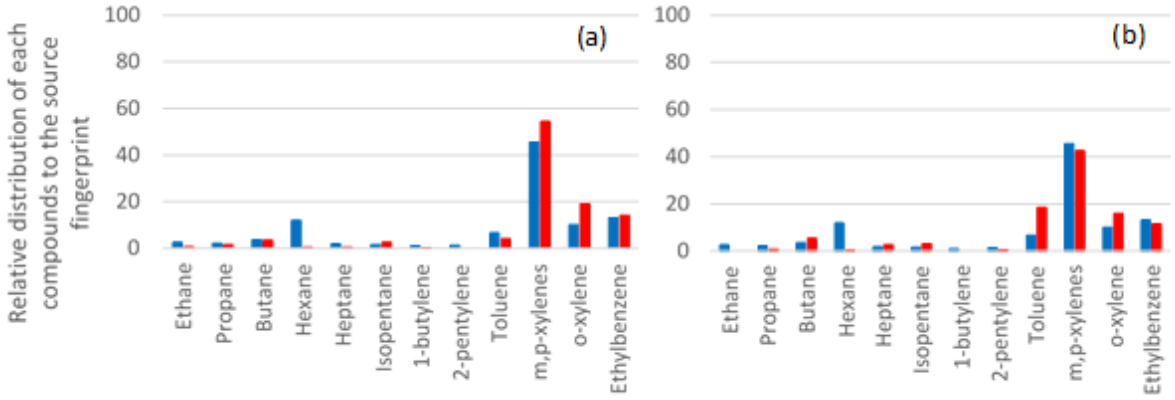


Figure 4-11 : *Relative contribution of each compound to the industrial 2 source according to the LEI (blue) and to the PMF (red) in (a) summer and (b) winter*

3.3.6 Biogenic

The chemical profile presented in **Figure 4-12** for only both summers (2019 and 2020) is characterized by the presence of biogenic tracers like isoprene, limonene (sometimes co-eluted with 1,2,3-trimethylbenzene), and β-pinene (**Figure 4-12**). These compounds are well known to be emitted by biogenic sources (Guenther et al., 2012b; Sindelarova et al., 2014a) but recent studies have shown an anthropogenic impact on these compounds in urban areas (Dominutti et al., 2019; Panopoulou et al., 2020; Kaser et al., 2021).

Since our measurement site is located in the surrounding of the Longchamp Park composed of trees and plants, biogenic emissions may impact the measurement. The diurnal profile of the factor's contribution (**Figure 4-14**) shows a low background level during nighttime and an increase of emissions starting early in the morning 05:00 am UTC until a maximum at the beginning of the afternoon and a decrease after 04:00 pm UTC. This profile is similar to the temperature diurnal profile which is similar to the solar radiation profile (see **Figure S-8** in supplement). The link between isoprene and terpenes with temperature is well known in the literature (Tingey et al., 1980; Rasulov et al., 2010). Therefore, this factor has been identified as a biogenic factor.

High contribution of the biogenic factor occurs from southwest (sea breeze condition) to southeast wind corresponding to the location of the Longchamp Park beside the site. The pollution rose of this factor for summer 2019 is given in **Figure 4-13**.

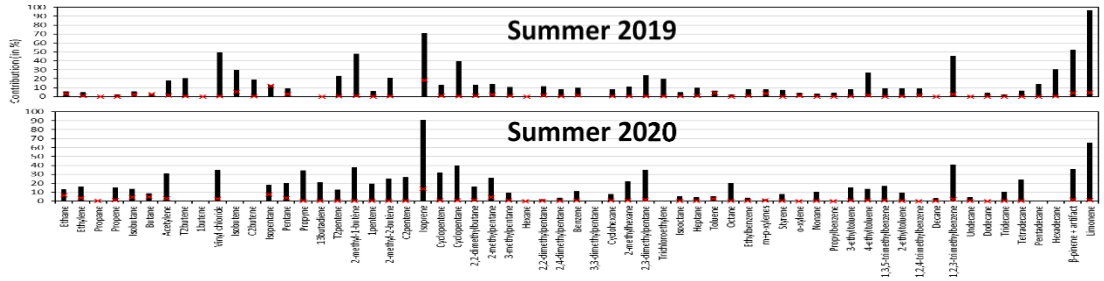


Figure 4-12: *Biogenic factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor*

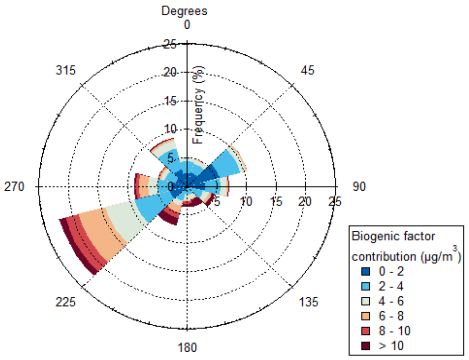


Figure 4-13: *Pollution rose of the biogenic factor during summer 2019*

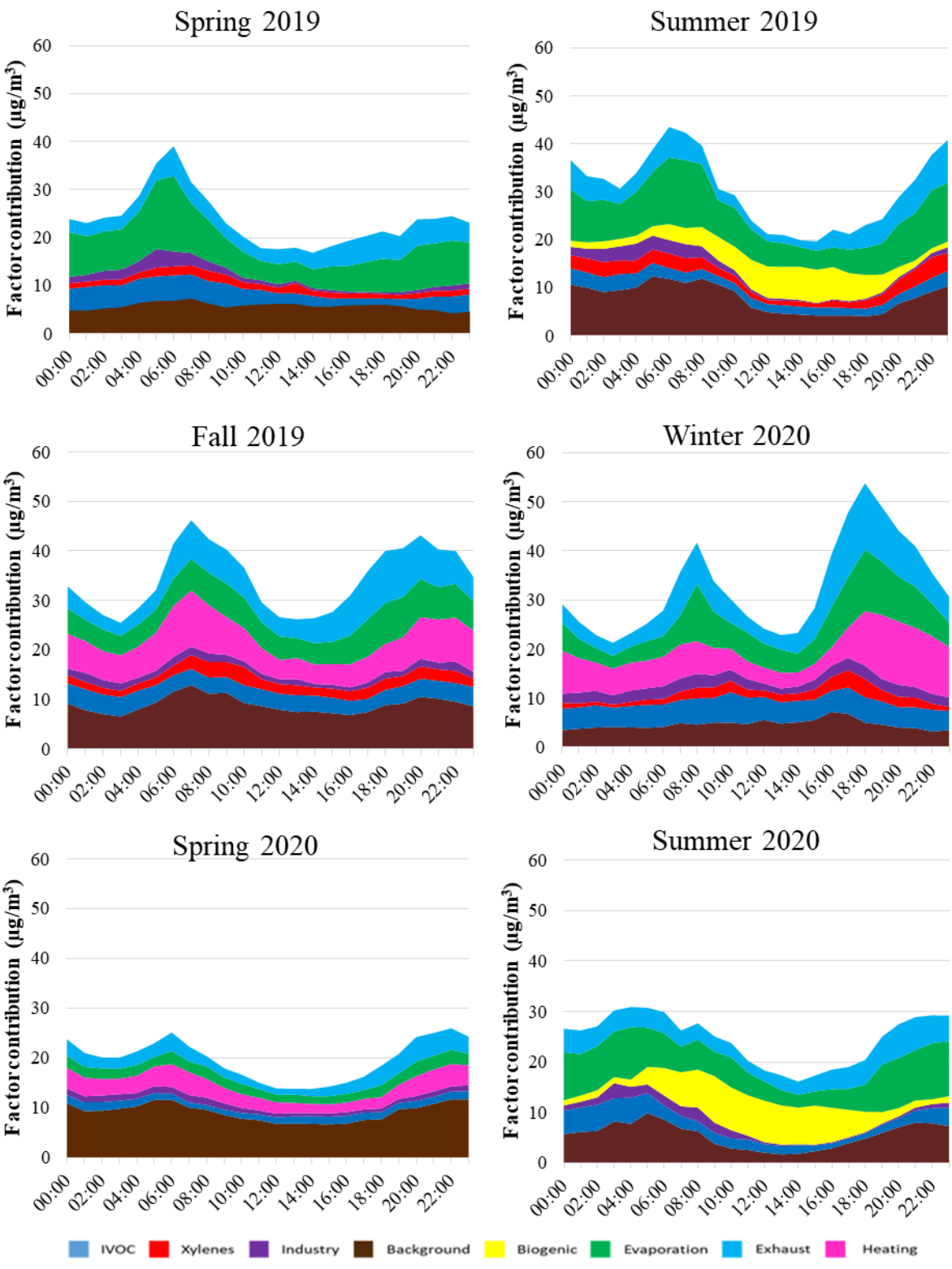


Figure 4-14: *Diurnal variation of each profile for each season. Hours are in UTC*

3.3.7 IVOC

The called IVOC factor is observed during all seasons and is characterized by the presence of C11 to C16 alkanes (see **Figure S-7** in supplement). Their contribution to the factor composition profile varies from 20 % to 80 %. This disparity is explained by the very low concentration of these compounds and therefore a high associated uncertainty. IVOC levels are generally below the C2-C10 NMHC levels (Fraser et al., 1997). Furthermore, only n-alkanes until hexadecane were measured during this campaign and some studies showed that n-alkanes IVOC are not the major contributors to total IVOC (Zhao et al., 2014, 2016). These compounds are mainly emitted by fossil fuel combustion (Jathar et al., 2017) and biomass burning (Hatch et al., 2018) and the importance of their measurements during field campaigns has already been demonstrated (Ait-Helal et al., 2014; Lu et al., 2020).

From fall 2019 to summer 2020 a proportion of around 20 % of ethane is explained by this factor, especially in fall 2019 and winter 2020 where the factor is driven by ethane rather than IVOC.

This factor shows no diurnal profile during Mistral events unlike during sea/land breeze conditions. During land breeze conditions this factor shows higher levels of IVOC (see part 3.1 for explanation) whereas during Mistral event, the IVOC levels are close to the ones observed during sea breeze phenomenon. This difference between nighttime Mistral event concentrations and land breeze concentrations may be due to the wind speed difference between Mistral and land breeze. High wind speed during Mistral event helps the pollutants dispersion (Drobinski et al., 2007).

The **Table 4-10** presents the R and the p-value of this factor with NO, NO_2, evaporation due to traffic factor, traffic exhaust factor and residential heating factor. A clear relationship is visible between the IVOC factor and NO_x and factors linked to combustion processes. This means that this factor is potentially linked to a combustion process. Nevertheless, this correlation is not present during fall and spring seasons with the exception of spring 2019.

When looking at the correlation coefficient between the IVOC factor and the traffic exhaust factor, the correlation is the highest during winter 2020 which may indicate the link between IVOC factor and traffic exhaust during cold period. The cold start which has already been mentioned for the increased contribution of traffic exhaust in winter is well known to increase the emission of IVOC as well and in particular from diesel engines (Pereira et al., 2018; Drozd et al., 2019) which represent 71,5 % of the car fleet in 2019 in Marseille according to AtmoSud.

Furthermore, the importance of IVOC from evaporative sources like unburned diesel to the SOA formation has been explained by (Drozd et al., 2021) and are temperature and wind-speed dependent.

To summarize, there is a clear relationship between the IVOC factor and combustion processes but it is difficult to distinguish a specific combustion process especially that the chemical processes have an impact on the partitioning of IVOC between the particulate and gaseous phase.

Table 4-10: *Pearson correlation coefficient and p-value for the IVOC factor with NO, NO_2, fuel evaporation factor, traffic exhaust factor and residential heating factor for all seasons. *** means a p-value < 0.001 %, ** a p-value between 0.001 % and 1 % and * a p-value >1 %*

		Spring 2019	Summer 2019	Fall 2019	Winter 2020	Spring 2020	Summer 2020
NO_2	**Pearson correlation coefficient**	0.62	0.30	0.04	0.44	-0.03	0.20
	P value (%)	***	***	*	***	/	***
NO	**Pearson correlation coefficient**	0.18	0.07	-0.02	0.36	-0.02	0.10
	P value (%)	***	*	/	***	/	**
Fuel evaporation	**Pearson correlation coefficient**	0.54	0.29	-0.02	0.37	-0.11	0.24
	P value (%)	***	***	/	***	/	**
Traffic exhaust	**Pearson correlation coefficient**	0.40	0.38	0.16	0.47	-0.03	0.18
	P value (%)	***	***	***	***	/	***
Residential heating	**Pearson correlation coefficient**	/	/	-0.14	0.31	0.02	/
	P value (%)	/	/	/	***	*	/

3.3.8 Local and regional urban background

A factor named urban background is observed during the whole campaign and explains from 20 % to 40 % of the variability of ethane over the period fall 2019 to summer 2020, and up to 60 % and 80 % in spring 2019 and summer 2019 respectively (**Figure S-9**).

The presence of other compounds like vinyl chloride and acetylene during some seasons could be due to specific local activities not distinctly captured by this PMF analysis. Globally, the fingerprint of this factor is characterized by long-lived compounds as already observed by many source apportionment studies (Sauvage et al., 2009; Salameh et al., 2016).

The diurnal profile of the background factor shows a quite steady level along the day (**Figure 4-14**).

To distinguish between the local and regional origin of this source, back trajectories of 3 days old have been modeled by the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) HYSPLIT tool for each hour. Then, the Potential Source Contribution Function (PSCF) (Ashbaugh et al., 1985) which is a commonly used function to determine the potential geographical origin of a source (Ara Begum et al., 2005 and references therein) has been applied. As shown in **Figure 4-15**, many urban areas are pointed out as potential source areas contributing to this background factor. In the case of spring 2019, this source has for geographical origin an area in the west of the site corresponding to the Pô valley which is an area with important industrial activities in Italia, whereas in spring 2020, Nice located in the east of Marseille's site has been identified. In both situations, there is also a local origin to this factor, therefore it is identified as local and regional urban background.

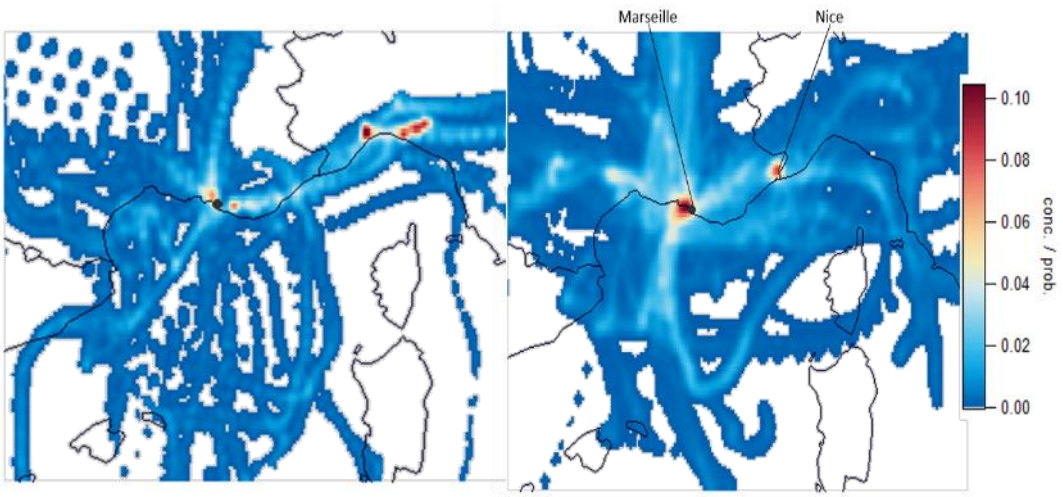


Figure 4-15: *PSCF for background factor contribution in summer 2019 (left) and spring 2020 (right)*

3.4 Factors contribution to the atmospheric pollution

The seasonal contributions of the PMF factors is presented in **Figure 4-16** in terms of (a) NMHC concentration, (b) O_3 formation potential (OFP) and (c) SOA formation potential (SOAFP) (**Figure 4-16**). The OFP has been determined for each factor following the updated Maximum Incremental Reactivity (MIR) (Venecek et al., 2018) and the SOAFP following the SOA Potential (SOAP) determined by Derwent et al., 2010. Nevertheless, the MIR and SOAP correspond to the maxima of secondary pollutants formation potential which occur on summertime conditions when the photochemistry is the most active. Applying the MIR and

SOAP on wintertime data may lead to an overestimation of OFP and SOAFP especially for the most reactive species like alkenes. Therefore, wintertime OFP and SOAFP results have to be taken with caution.

Furthermore, this campaign being performed on an urban background measurement site and not near emission sources, the results given in the figure 18 are not the total OFP and SOAFP of emission sources but the O_3 and SOA that can still be produced by these emission sources when the pollutants arrive to the measurement site.

Since alkenes are not considered, the OFP determined for spring 2020 has to be considered with caution. Concerning the SOAFP, it is probably underestimated for IVOC and biogenic compounds due to the absence of SOAP from the literature for limonene and C13 – C16 alkanes. Finally, the IVOC factor's contribution to NMHC concentration is likely overestimated due to the difficulty to separate the ethane from the urban background factor.

As for NMHC concentrations, traffic (evaporation and exhaust) is always the first contributor to OFP and SOAFP with a relative contribution varying from 30 % to 50 % for both OFP and SOAFP. Between evaporation and exhaust, the exhaust part is the principal contributor to OFP and SOAFP due to the presence of alkenes which have a high OFP and aromatics which have a high SOAFP in this factor (k_{OH}[toluene] = $6.2x10^{-12}$ molec.cm^{-3}.s^{-1}, k_{OH}[o-xylene] = $14.7x10^{-12}$ molec.cm^{-3}.s^{-1} (Atkinson, 1986)) whereas the evaporation factor is mainly composed of C4 – C5 alkanes, compounds with long lifetime (k_{OH}[butane] = $2.4x10^{-12}$ molec.cm^{-3}.s^{-1}, k_{OH}[pentane] = $3.8x10^{-12}$ molec.cm^{-3}.s^{-1} (Atkinson and Arey, 2003)). The traffic is commonly the first emitter of NMHC on studies focused on these compounds (Salameh et al., 2016; Panopoulou et al., 2021) but not when measuring Non Methane Volatile Organic Compounds NMVOC including Oxygenated VOC (Baudic et al., 2016; Languille et al., 2020). This point out as a perspective for further studies the importance of OVOC on air pollution. These pollutants are among the most emitted in the urban air (McDonald et al., 2018).

During the cold period, residential heating contributes significantly to NMHC levels with a mean contribution close to 7 µg/m^3 which correspond to 20 % of the NMHC levels which is quite similar to the contribution of residential heating observed in other studies (Sauvage et al., 2009; Baudic et al., 2016; Panopoulou et al., 2021) and is considered as the second contributor to NMHC concentrations after traffic. As described in part 3.3.3, the residential heating factor is composed of light alkanes but also alkenes (a high contributor of O_3 formation) and some aromatics compounds (a high contributor of SOA formation). Then, due to this mix of different

types of pollutant on one side and the seasonal variability of this factor, present only during wintertime on the other side, the contribution of residential heating to OFP and SOAFP according to the **Figure 4-16** has to be taken with high caution.

According to the **Figure 4-16**, the lowest contributors to NMHC concentrations are the two industrial factors. Their contribution to OFP and SOAFP is totally different which is related to their chemical fingerprints. The industrial 1 factor is mainly composed of n-hexane, cyclohexane and benzene which are exclusively species with a low reactivity whereas the industrial 2 factor is mainly composed of ethylbenzene and xylenes which are great contributors of SOAFP. Then despite a similar contribution to NMHC concentrations, the industrial 2 factor is expected to contribute much more to the SOAFP than the industrial 1 factor.

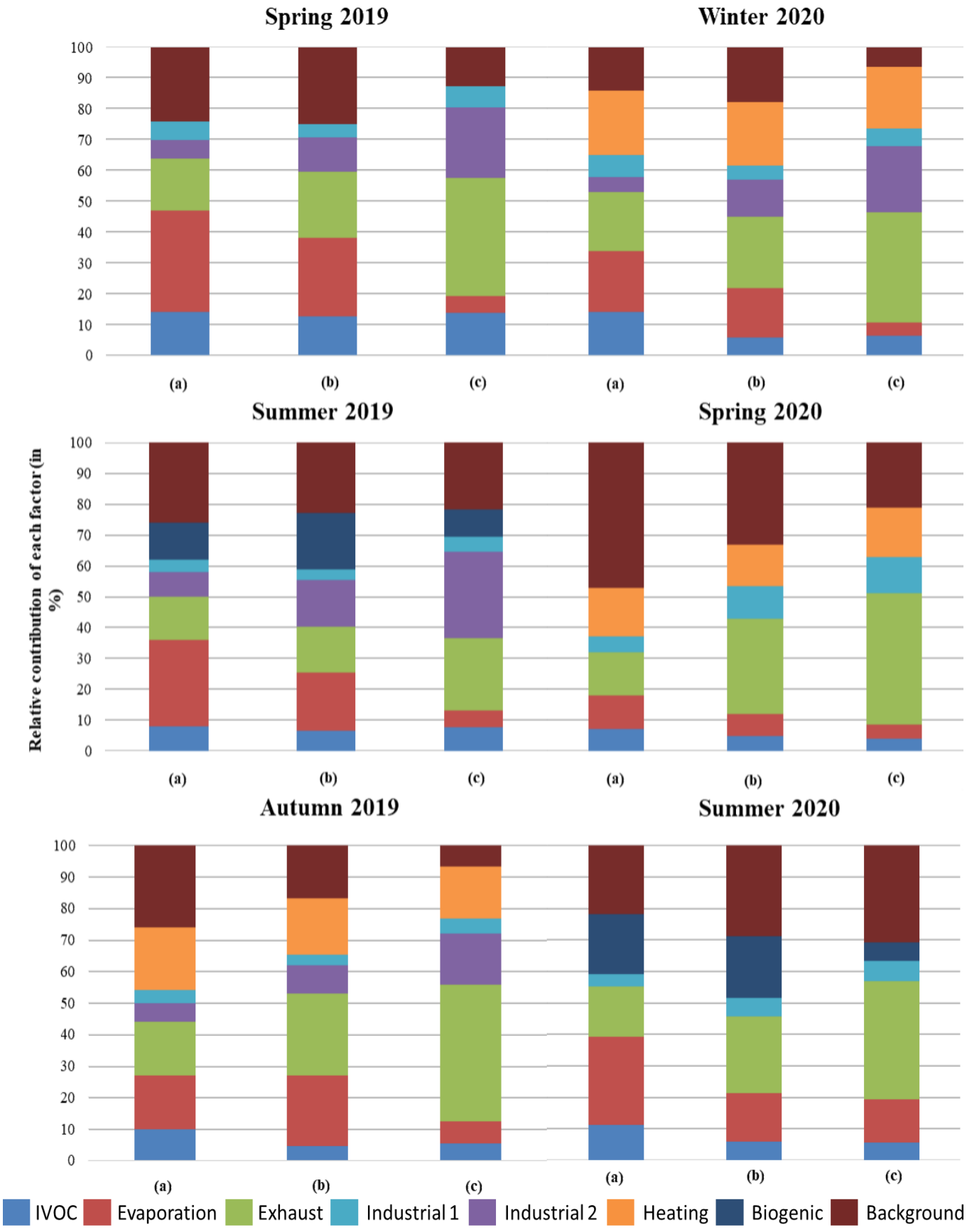


Figure 4-16: *Relative contribution of each factor to (a) the NMHC concentration, (b) the O_3 formation potential and (c) the SOA formation potential for each season*

3.5 Impact of Covid-19 lockdown on sources contribution

The year 2020 has been marked by the sanitary crisis leading to a lockdown all over France from 17th of March to 10th of May 2020. It is of interest to assess the impact of the lockdown on the VOC source apportionment. For that purpose, meteorological conditions during this period have to be firstly compared with the ones during the same period in 2019 (**Table 4-11**).

The temperature range as well as the wind speed range during the lockdown in 2020 were in a similar range as in 2019. But when looking at the number of hours under Mistral events, there is a higher number of hours under Mistral event in 2019 in comparison to the same period in 2020. The Mistral is well known to be associated with low level of pollutants by dispersing them away from their sources (Drobinski et al., 2007). Therefore, wind conditions during lockdown in 2020 were more favorable to the accumulation of pollutants than in 2019.

Finally, the global precipitation in this period and the number of hours with precipitation were lower in 2020 than in 2019 leading to an increase of the pollutant's concentrations due to the washing effect of precipitation on air pollution.

Briefly, during the lockdown period, meteorological conditions were favorable to the accumulation of pollutants in comparison to the same period in 2019 due to more stagnant and dryer air masses.

Table 4-11: *Meteorological conditions during lockdown period in 2020 and the similar period in 2019. Concerning wind speed only speed higher than 0.5 m.s-1 are considered and concerning precipitation only hours with at least 1 mm of precipitation are considered*

	Minimal temperature (°C)	Maximal temperature (°C)	Mean temperature (°C)	Minimal wind speed ($m.s^{-1}$)	Maximal wind speed ($m.s^{-1}$)	Mean wind speed ($m.s^{-1}$)	Number of hours under Mistral event	Height of precipitation (mm)	Number of rainy hours
17/03/19 to 10/05/19	**6,3**	**23,2**	**13,7**	**0,5**	**3,8**	**1,2**	**267**	**101**	**31**
17/03/20 to 10/05/20	**3,8**	**24,8**	**15,0**	**0,5**	**2,8**	**0,9**	**179**	**26**	**17**

As shown in **Table 4-12**, besides the background factor, the contribution of all the factors are significantly lower in spring 2020 compared to spring 2019 even compared to the other seasons. Even if C2 – C6 alkenes measurements were invalidated during spring 2020, their absence does not explain the high decrease of the traffic exhaust factor's contribution. From spring 2019 to winter 2020, the percentage of C2 – C6 alkenes on the total measured NMHC concentrations from traffic exhaust was between 9.43 % and 16.75 % with a mean percentage of 12.98 %.

Assuming a contribution of C2 – C6 alkenes equal to this mean for spring 2020, the total traffic contribution reaches 5.57 µg/m^3 which is still about 50 % less than during other seasons. This result is in good agreement with the decrease of NO_x levels reaching 50 % compared to the levels measured at the same period during previous years (AtmoSud, 2020).

Table 4-12: *Contribution of each factor to NMHC emissions for all seasons. Results are given in µg/m^3*

	IVOC	Fuel evaporation	Traffic exhaust	Total (traffic)	Industrial 1	Industrial 2	Residential Heating	Biogenic	Local and regional urban Background
Spring 2019	3.40	7.81	4.01	11.82	1.29	1.35	/	/	5.71
Summer 2019	2.28	8.39	4.25	12.64	1.36	2.30	/	3.75	7.98
Fall 2019	3.50	5.74	6.01	11.75	1.32	2.10	6.79	/	8.91
Winter 2020	4.63	6.33	6.24	12.57	2.16	1.74	6.89	/	4.62
Spring 2020	1.42	2.13	2.72	4.85	1.04	/	3.22	/	9.14
Summer 2020	2.65	6.82	4.06	10.88	1.09	/	/	4.59	5.42

4 Conclusions

A one-year-and-half field campaign for the measurement of 70 NMHC from C2 to C16 including IVOC has been conducted from March 2019 to August 2020 at a urban background site in Marseille resulting in a unique high-quality hourly dataset contributing to a better understanding of the atmospheric pollution in the Marseille area.

The EPA PMF 5.0 has been applied in order to identify the sources and quantify their contribution to NMHC concentrations. Six factors were obtained in spring 2019 and 2020 and summer 2020 and seven for the 3 remaining seasons.

During all the seasons, we identified six NMHC sources namely traffic exhaust, fuel evaporation, urban local and regional background, industry 1 and 2, and an IVOC specific profile. Two seasonal sources have been identified such as the biogenic source in summer and the residential heating in winter. There is a difference between cold and warm periods in the contribution of traffic exhaust, which is 33% lower in warm periods compared to the cold periods.

The traffic related sources (exhaust and fuel evaporation) is the first contributor to NMHC concentrations measured by contributing to 40 to 50 %, as well as to OFP and SOAFP during the whole campaign. In summer 2019 these sources are contributing to 30 – 35 % of OFP and

SOAFP. During wintertime, residential heating is the second contributor to NMHC measured concentrations by contributing to 20 % of measured NMHC.

The weakest factors in terms of contribution to NMHC concentrations are the two industrial factors as they have a low background level with high episodic peaks. The factor industrial 2 is mainly composed of ethylbenzene and xylenes contributing to an important SOAFP due to the reactivity of these compounds, whereas the factor industrial 1 is essentially composed of benzene, n-hexane and cyclohexane which have a low reactivity and therefore a low impact on OFP and SOAFP.

Taking advantage of this unique datasets, we've been able to assess the effect of the lockdown due to the Covid-19 between March 2020 and May 2020 in Marseille. A significant decrease of the factor contributions has been shown for all factors except the local and regional urban background reaching 50% for traffic related sources (exhaust and fuel evaporation).

A comparison of these sources' contribution with the local and regional emission inventories should be useful to evaluate their accuracy for a better understanding of the atmospheric pollution occurring at Marseille. This comparison is even critical since the traffic is contributing to 5 % of NMVOC emission in Marseille in 2019 according to the AtmoSud inventory which is lower to our estimation so far. The lack of OVOCs measurement in our study lead to a misidentification of the solvent use and thus an overestimation of the relative contribution of traffic. However, Languille et al., 2021 who performed a measurement campaign including OVOCs, showed a factor of 2 in the traffic factor contribution in Paris between field measurements and inventory.

Despite the presence of the tourist port in the city, the study of VOC sources in Marseille did not detect a "maritime traffic" source. Several reasons can explain this result: the VOC emissions of the maritime traffic correspond to only 2% of the total VOC emissions in Marseille in 2019 (AtmoSud Inventory), only 10 to 20% of the winds passing by the port of Marseille arrive at the measuring station Marseille - Longchamp (PAREA) and measures such as a change of policy in the fuel used as well as an international lockdown could play a role on the fingerprint of the emissions of the maritime traffic as well as their intensities.

This multi-seasonal study shows the NMHC sources contribution seasonal variability in Marseille as well as their OFP and SOAFP seasonal variability. Multi-seasonal campaigns are important to understand pollution in the studied area as some sources have an important variability along seasons like the residential heating for example. The traffic has a NMHC

contribution equivalent between each season but its fingerprint varies. The fuel evaporation shows higher contribution to NMHC concentrations in summer whereas the fuel combustion shows higher contribution to NMHC concentrations in winter. Then, independently to meteorological condition, contribution of traffic to OFP and SOAFP is varying from a season to another.

During this study IVOC where measured until C16. Measuring these compounds continuously with viability on the field is challenging because of the absence of standard for these compounds and the level of n-alkanes measured which were only few ppt. But previous study shows that IVOC could significantly contribute to SOA formation (Ots et al., 2016) and our study shows that contributors of measured IVOC were many combustion sources. The impact of these contributor should then be important on urban areas. The measurement of IVOC is then crucial on this type of area.

Because of the Covid-19 lockdown the comparison between both springs and summers is not in the same condition and a longer study should be useful to evaluate the inter-annual variability of VOC concentrations which are known to decrease since three decades (Waked et al., 2016).

All these elements explain the high uncertainties on CTM and the difficulty nowadays to model O_3 concentration which is still badly modelled for some pollution events (EMEP., 2020).

Conflict of interest. The authors declare that they do not have any actual or potential financial and personal conflict of interests with other people or organizations.

Acknowledgements. This work was supported by the French Agency for Ecological Transition (ADEME) and the Mine-Telecom Institute Nord-Europe (IMT Nord-Europe).

Bibliography

Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., Gouw, J. D., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., and Locoge, N.: Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation, Atmos Chem Phys, 10439–10464, https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014, 2014.

World Health Organization: https://www.who.int/news/item/12-05-2016-air-pollution-levels-rising-in-many-of-the-world-s-poorest-cities, last access: 12 May 2016a.

World Health Organization: https://www.who.int/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action, last access: 2 May 2018b.

CITEPA: https://www.citepa.org/fr/2020-covnm/, last access: 1 December 2021.

CITEPA: https://www.citepa.org/fr/2022_03_a01/, last access: 13 September 2022.

Ara Begum, B., Kim, E., Jeong, C.-H., Lee, D.-W., and Hopke, P. K.: Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode, Atmos. Environ., 39, 3719–3724, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.008, 2005.

Ashbaugh, L. L., Malm, W. C., and Sadeh, W. Z.: A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand canyon national park, Atmos. Environ., 19, 1263–1270, https://doi.org/10.1016/004-6981(85)90256-2, 1985.

Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, Chem. Rev., 86, 69–201, https://doi.org/10.1021/cr00071a004, 1986.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, Chem. Rev., 103, 4605–4638, https://doi.org/10.1021/cr0206420, 2003.

AtmoSud: [COVID-19] Un mois après, bilan du confinement sur la qualité de l'air, , 23rd June, 3, 2020.

Badol, C., Locoge, N., and Galloo, J.-C.: Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions, Sci. Total Environ., 389, 429–440, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.002, 2008.

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), Atmospheric Chem. Phys., 16, 11961–11989, https://doi.org/10.5194/acp-16-11961-2016, 2016.

Bourtsoukidis, E., Ernle, L., Crowley, J. N., Lelieveld, J., Paris, J.-D., Pozzer, A., Walter, D., and Williams, J.: Non-methane hydrocarbon (C_2–C_8) sources and sinks around the Arabian Peninsula, Atmospheric Chem. Phys., 19, 7209–7232, https://doi.org/10.5194/acp-19-7209-2019, 2019.

Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Gille, G., Mesbah, B., D'Anna, B., Wortham, H., and Marchand, N.: Measurement report: Fourteen months of real-time characterisation of the submicronic aerosol and its atmospheric dynamics at the Marseille–Longchamp supersite, Atmospheric Chem. Phys., 21, 7293–7319, https://doi.org/10.5194/acp-21-7293-2021, 2021.

Clairotte, M., Adam, T. W., Zardini, A. A., Manfredi, U., Martini, G., Krasenbrink, A., Vicet, A., Tournié, E., and Astorga, C.: Effects of low temperature on the cold start gaseous emissions from light duty vehicles fuelled by ethanol-blended gasoline, Appl. Energy, 102, 44–54, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.010, 2013.

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, Atmos. Environ., 44, 3843–3855, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.042, 2010.

Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sellegri, K., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Esteve, R., Baisnée, D., Bonsang, B., Savvides, C., Vrekoussis, M., and Locoge, N.: Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an eastern Mediterranean background site, Atmospheric Chem. Phys., 18, 14297–14325, https://doi.org/10.5194/acp-18-14297-2018, 2018.

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Murrells, T. P., and Passant, N. R.: Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds, Sci. Total Environ., 408, 3374–3381, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.04.013, 2010.

Dietz, W. A.: Response Factors for Gas Chromatographic Analyses, J. Chromatogr. Sci., 5, 68–71, https://doi.org/10.1093/chromsci/5.2.68, 1967.

Dominutti, P., Keita, S., Bahino, J., Colomb, A., Liousse, C., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Morris, E., Bouvier, L., Sauvage, S., and Borbon, A.: Anthropogenic VOCs in Abidjan, southern West Africa: from source quantification to atmospheric impacts, Atmospheric Chem. Phys., 19, 11721–11741, https://doi.org/10.5194/acp-19-11721-2019, 2019.

Drobinski, P., Saïd, F., Ancellet, G., Arteta, J., Augustin, P., Bastin, S., Brut, A., Caccia, J. L., Campistron, B., Cautenet, S., Colette, A., Coll, I., Corsmeier, U., Cros, B., Dabas, A., Delbarre, H., Dufour, A., Durand, P., Guénard, V., Hasel, M., Kalthoff, N., Kottmeier, C., Lasry, F., Lemonsu, A., Lohou, F., Masson, V., Menut, L., Moppert, C., Peuch, V. H., Puygrenier, V., Reitebuch, O., and Vautard, R.: Regional transport and dilution during high-pollution episodes in southern France: Summary of findings from the Field Experiment to Constraint Models of Atmospheric Pollution and Emissions Transport (ESCOMPTE): POLLUTION TRANSPORT AND DILUTION IN SOUTHERN FRANCE, J. Geophys. Res. Atmospheres, 112, n/a-n/a, https://doi.org/10.1029/2006JD007494, 2007.

Drozd, G. T., Zhao, Y., Saliba, G., Frodin, B., Maddox, C., Oliver Chang, M.-C., Maldonado, H., Sardar, S., Weber, R. J., Robinson, A. L., and Goldstein, A. H.: Detailed Speciation of Intermediate Volatility and Semivolatile Organic Compound Emissions from Gasoline Vehicles: Effects of Cold-Starts and Implications for Secondary Organic Aerosol Formation, Environ. Sci. Technol., 53, 1706–1714, https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05600, 2019.

Drozd, G. T., Weber, R. J., and Goldstein, A. H.: Highly Resolved Composition during Diesel Evaporation with Modeled Ozone and Secondary Aerosol Formation: Insights into Pollutant Formation from Evaporative Intermediate Volatility Organic Compound Sources, Environ. Sci. Technol., 55, 5742–5751, https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08832, 2021.

Filella, I. and Peñuelas, J.: Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona, Atmos. Environ., 40, 7752–7769, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.002, 2006.

Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., and Rasmussen, R. A.: Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 4. C_2 −C_{36} Non-Aromatic Hydrocarbons, Environ. Sci. Technol., 31, 2356–2367, https://doi.org/10.1021/es960980g, 1997.

George, I. J., Hays, M. D., Herrington, J. S., Preston, W., Snow, R., Faircloth, J., George, B. J., Long, T., and Baldauf, R. W.: Effects of Cold Temperature and Ethanol Content on VOC

Emissions from Light-Duty Gasoline Vehicles, Environ. Sci. Technol., 49, 13067–13074, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04102, 2015.

Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., and Wang, X.: The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, Geosci. Model Dev., 5, 1471–1492, https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012, 2012.

Hatch, L. E., Rivas-Ubach, A., Jen, C. N., Lipton, M., Goldstein, A. H., and Barsanti, K. C.: Measurements of I/SVOCs in biomass-burning smoke using solid-phase extraction disks and two-dimensional gas chromatography, Atmospheric Chem. Phys., 18, 17801–17817, https://doi.org/10.5194/acp-18-17801-2018, 2018.

Hoerger, C. C., Claude, A., Plass-Duelmer, C., Reimann, S., Eckart, E., Steinbrecher, R., Aalto, J., Arduini, J., Bonnaire, N., Cape, J. N., Colomb, A., Connolly, R., Diskova, J., Dumitrean, P., Ehlers, C., Gros, V., Hakola, H., Hill, M., Hopkins, J. R., Jäger, J., Junek, R., Kajos, M. K., Klemp, D., Leuchner, M., Lewis, A. C., Locoge, N., Maione, M., Martin, D., Michl, K., Nemitz, E., O'Doherty, S., Pérez Ballesta, P., Ruuskanen, T. M., Sauvage, S., Schmidbauer, N., Spain, T. G., Straube, E., Vana, M., Vollmer, M. K., Wegener, R., and Wenger, A.: ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO GAW and EMEP observation networks, Atmospheric Meas. Tech., 8, 2715–2736, https://doi.org/10.5194/amt-8-2715-2015, 2015.

Hopke, P. K.: A GUIDE TO POSITIVE MATRIX FACTORIZATION, 16, 2000.

Jathar, S. H., Woody, M., Pye, H. O. T., Baker, K. R., and Robinson, A. L.: Chemical transport model simulations of organic aerosol in southern California: model evaluation and gasoline and diesel source contributions, Atmospheric Chem. Phys., 17, 4305–4318, https://doi.org/10.5194/acp-17-4305-2017, 2017.

Kaser, L., Peron, A., Graus, M., Striednig, M., Wohlfahrt, G., Juráň, S., and Karl, T.: Interannual Variability of BVOC Emissions in an Alpine City, Gases/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions), https://doi.org/10.5194/acp-2021-851, 2021.

Khaniabadi, Y. O. and Sicard, P.: A 10-year assessment of ambient fine particles and related health endpoints in a large Mediterranean city, Chemosphere, 278, 130502, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130502, 2021.

Languille, B., Gros, V., Petit, J.-E., Honoré, C., Baudic, A., Perrussel, O., Foret, G., Michoud, V., Truong, F., Bonnaire, N., Sarda-Estève, R., Delmotte, M., Feron, A., Maisonneuve, F., Gaimoz, C., Formenti, P., Kotthaus, S., Haeffelin, M., and Favez, O.: Wood burning: A major source of Volatile Organic Compounds during wintertime in the Paris region, Sci. Total Environ., 711, 135055, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135055, 2020.

Lee, E., Chan, C. K., and Paatero, P.: Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, Atmos. Environ., 33, 3201–3212, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00113-2, 1999.

Lelieveld, J., Hadjinicolaou, P., Kostopoulou, E., Giannakopoulos, C., Pozzer, A., Tanarhte, M., and Tyrlis, E.: Model projected heat extremes and air pollution in the eastern Mediterranean

and Middle East in the twenty-first century, Reg. Environ. Change, 14, 1937–1949, https://doi.org/10.1007/s10113-013-0444-4, 2014.

Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., and Pozzer, A.: The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, Nature, 525, 367–371, https://doi.org/10.1038/nature15371, 2015.

Lu, Q., Murphy, B. N., Qin, M., Adams, P. J., Zhao, Y., Pye, H. O. T., Efstathiou, C., Allen, C., and Robinson, A. L.: Simulation of organic aerosol formation during the CalNex study: updated mobile emissions and secondary organic aerosol parameterization for intermediate-volatility organic compounds, Atmospheric Chem. Phys., 20, 4313–4332, https://doi.org/10.5194/acp-20-4313-2020, 2020.

Ludykar, D., Westerholm, R., and Almen, J.: Cold start emissions at q22, y7 and y20ЊC ambient temperatures from a three-way catalyst žTWC/ car: regulated and unregulated exhaust components, 5, 1999.

Magazzino, C., Mele, M., and Schneider, N.: The relationship between air pollution and COVID-19-related deaths: An application to three French cities, Appl. Energy, 279, 115835, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115835, 2020.

McDonald, B. C., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., and Trainer, M.: Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions, Science, 359, 760–764, https://doi.org/10.1126/science.aaq0524, 2018.

Michoud, V., Sciare, J., Sauvage, S., Dusanter, S., Léonardis, T., Gros, V., Kalogridis, C., Zannoni, N., Féron, A., Petit, J.-E., Crenn, V., Baisnée, D., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Marchand, N., DeWitt, H. L., Pey, J., Colomb, A., Gheusi, F., Szidat, S., Stavroulas, I., Borbon, A., and Locoge, N.: Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin: sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment, Atmospheric Chem. Phys., 17, 8837–8865, https://doi.org/10.5194/acp-17-8837-2017, 2017.

Ots, R., Young, D. E., Vieno, M., Xu, L., Dunmore, R. E., Allan, J. D., Coe, H., Williams, L. R., Herndon, S. C., Ng, N. L., Hamilton, J. F., Bergström, R., Di Marco, C., Nemitz, E., Mackenzie, I. A., Kuenen, J. J. P., Green, D. C., Reis, S., and Heal, M. R.: Simulating secondary organic aerosol from missing diesel-related intermediate-volatility organic compound emissions during the Clean Air for London (ClearfLo) campaign, Atmospheric Chem. Phys., 16, 6453–6473, https://doi.org/10.5194/acp-16-6453-2016, 2016.

Paatero, P.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, Chemom. Intell. Lab. Syst., 37, 23–35, https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5, 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, 111–126, https://doi.org/10.1002/env.3170050203, 1994.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Bonsang, B., Psiloglou, B. E., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Non-methane hydrocarbon variability in Athens

during wintertime: the role of traffic and heating, Atmospheric Chem. Phys., 18, 16139–16154, https://doi.org/10.5194/acp-18-16139-2018, 2018.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Sauvage, S., Gros, V., Locoge, N., Stavroulas, I., Bonsang, B., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Yearlong measurements of monoterpenes and isoprene in a Mediterranean city (Athens): Natural vs anthropogenic origin, Atmos. Environ., 243, 117803, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117803, 2020.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Sauvage, S., Gros, V., Locoge, N., Bonsang, B., Salameh, T., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Variability and sources of non-methane hydrocarbons at a Mediterranean urban atmosphere: The role of biomass burning and traffic emissions, Sci. Total Environ., 800, 149389, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149389, 2021.

Parrish, D. D., Kuster, W. C., Shao, M., Yokouchi, Y., Kondo, Y., Goldan, P. D., de Gouw, J. A., Koike, M., and Shirai, T.: Comparison of air pollutant emissions among mega-cities, Atmos. Environ., 43, 6435–6441, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.024, 2009.

Pereira, K. L., Dunmore, R., Whitehead, J., Alfarra, M. R., Allan, J. D., Alam, M. S., Harrison, R. M., McFiggans, G., and Hamilton, J. F.: Technical note: Use of an atmospheric simulation chamber to investigate the effect of different engine conditions on unregulated VOC-IVOC diesel exhaust emissions, Atmospheric Chem. Phys., 18, 11073–11096, https://doi.org/10.5194/acp-18-11073-2018, 2018.

Rasulov, B., Hüve, K., Bichele, I., Laisk, A., and Niinemets, Ü.: Temperature Response of Isoprene Emission in Vivo Reflects a Combined Effect of Substrate Limitations and Isoprene Synthase Activity: A Kinetic Analysis, Plant Physiol., 154, 1558–1570, https://doi.org/10.1104/pp.110.162081, 2010.

Reimann, S., Wegener, R., Claude, A., and Sauvage, S.: Deliverable 3.17. Updated Measurement Guideline for NOx and VOCs, 103, 2018.

Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., and Locoge, N.: Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives, Atmos Chem Phys, 14, 2016.

Salameh, T., Sauvage, S., Locoge, N., Gauduin, J., Perrussel, O., and Borbon, A.: Spatial and temporal variability of BTEX in Paris megacity: Two-wheelers as a major driver, Atmospheric Environ. X, 1, 100003, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2018.100003, 2019.

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, Atmos. Environ., 43, 2430–2441, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, 2009.

Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, Atmospheric Chem. Phys., 14, 9317–9341, https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014, 2014.

Sternberg, J. C., Gallaway, W. S., and Jones, D. T. L. (Eds.)Brenner, N. ; C., J. E. ;. Weiss, M. D.: The mechanism of response of flame ionization detectors, Academic Press, New York, NY, 1962.

Thera, B. T. P., Dominutti, P., Öztürk, F., Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Çetin, B., Gaimoz, C., Keleş, M., Evan, S., and Borbon, A.: Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation, Atmospheric Chem. Phys., 19, 15131–15156, https://doi.org/10.5194/acp-19-15131-2019, 2019.

Thunis, P., Degraeuwe, B., Cuvelier, K., Guevara, M., Tarrason, L., and Clappier, A.: A novel approach to screen and compare emission inventories, Air Qual. Atmosphere Health, 9, 325–333, https://doi.org/10.1007/s11869-016-0402-7, 2016.

Tingey, D. T., Manning, M., Grothaus, L. C., and Burns, W. F.: Influence of Light and Temperature on Monoterpene Emission Rates from Slash Pine, Plant Physiol., 65, 797–801, https://doi.org/10.1104/pp.65.5.797, 1980.

Trombetti, M., Thunis, P., Bessagnet, B., Clappier, A., Couvidat, F., Guevara, M., Kuenen, J., and López-Aparicio, S.: Spatial inter-comparison of Top-down emission inventories in European urban areas, Atmos. Environ., 173, 142–156, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.032, 2018.

Troussier, F., Locoge, N., and Galloo, J. C.: SOURCE APPORTIONMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN 3 FRENCH SITES BY DESCRIPTIVE ANALYSES AND RECEPTOR MODELLING, Istanbul, Turkey, 10, 2005.

Venecek, M. A., Carter, W. P. L., and Kleeman, M. J.: Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010, J. Air Waste Manag. Assoc., 68, 1301–1316, https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1498410, 2018.

Waked, A., Sauvage, S., Borbon, A., Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, M.-P., Léonardis, T., and Locoge, N.: Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, Atmos. Environ., 141, 263–275, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.059, 2016.

Wang, H., Lou, S., Huang, C., Qiao, L., Tang, X., Chen, C., Zeng, L., Wang, Q., Zhou, M., Lu, S., and Yu, X.: Source Profiles of Volatile Organic Compounds from Biomass Burning in Yangtze River Delta, China, Aerosol Air Qual. Res., 14, 818–828, https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.05.0174, 2014.

Wang, R., Yuan, Z., Zheng, J., Li, C., Huang, Z., Li, W., Xie, Y., Wang, Y., Yu, K., and Duan, L.: Characterization of VOC emissions from construction machinery and river ships in the Pearl River Delta of China, J. Environ. Sci., 96, 138–150, https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.013, 2020.

Warneke, C., McKeen, S. A., de Gouw, J. A., 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: URBAN VOC EMISSION RATIOS, J. Geophys. Res. Atmospheres, 112, https://doi.org/10.1029/2006JD007930, 2007.

Xiao, Q., Li, M., Liu, H., Fu, M., Deng, F., Lv, Z., Man, H., Jin, X., Liu, S., and He, K.: Characteristics of marine shipping emissions at berth: profiles for particulate matter and volatile organic compounds, Atmospheric Chem. Phys., 18, 9527–9545, https://doi.org/10.5194/acp-18-9527-2018, 2018.

Zhao, Y., Hennigan, C. J., May, A. A., Tkacik, D. S., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Borbon, A., and Robinson, A. L.: Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Large Source of Secondary Organic Aerosol, Environ. Sci. Technol., 48, 13743–13750, https://doi.org/10.1021/es5035188, 2014.

Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A., and Robinson, A. L.: Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines, Environ. Sci. Technol., 50, 4554–4563, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06247, 2016.

3. Conclusion

L'analyse PMF des données a été effectuée après une phase de validation et préparation de la base de données. La solution optimale a ensuite été déterminée pour chaque saison de la campagne de mesure représentant ainsi un découpage en 6 saisons.

Nous avons pu identifier un total de 8 facteurs sur les 6 saisons : 7 de ces facteurs ont été liés à des sources spécifiques dont 5 sont présents tout au long de l'année :

- La combustion liée au trafic
- L'évaporation de carburant liée au trafic
- Les facteurs industriels 1 et 2
- Le niveau de fond urbain régional avec des apports locaux

Les deux autres sources identifiées présentent une saisonnalité importante. La source biogénique n'est présente qu'en période estivale tandis que le chauffage domestique uniquement en période hivernale.

Enfin, un facteur comprenant spécifiquement les COV-I n'a pas pu être relié à une source précise mais à divers processus de combustion.

Les contributions des différents facteurs à la pollution atmosphérique de Marseille ont été ensuite étudiées. Ainsi, le trafic routier (évaporation et combustion) est l'émetteur le plus important des HCNM à Marseille expliquant à lui seul 40 % des concentrations mesurées en HCNM et contribue grandement à la formation d'O_3 et d'AOS (environ 30 % en été). Bien que cette source ne présente pas de variabilité saisonnière marquée, l'empreinte de cette dernière est variable au regard des saisons et la part de combustion de carburant est plus importante en hiver qu'en été. A l'inverse, la part d'évaporation de carburant est plus importante en été qu'en hiver aussi bien en valeur absolue que relative. Cette variabilité saisonnière de l'empreinte affecte l'OFP et le SOAFP au-delà de toute considération météorologique. En ne considérant que la variabilité saisonnière de l'empreinte chimique, le trafic aurait un potentiel de formation plus important en hiver du fait de la part plus importante de combustion de carburant dont le profil est caractérisé par de nombreux alcènes et composés aromatiques, d'importants précurseurs d'O_3 et d'AOS.

Le chauffage domestique est également un important contributeur, à 20%, aux concentrations mesurées en HCNM en période hivernale ce qui concorde avec le résultat de certaines études

(Sauvage et al., 2009 ; Baudic et al., 2016). De même, l'empreinte chimique de cette source est très proche de celle caractérisée comme étant « wood burning » par Baudic et al., 2016 dont la détermination du facteur s'était faîte à l'aide d'un profil obtenu en champs proche.

Enfin, les deux sources industrielles identifiées ont une faible contribution aux concentrations mesurées en polluants du fait de leur évolution temporelle caractérisée par un faible niveau de fond et des pics intenses sur de courtes périodes. Cependant, leurs contributions à la formation de polluants secondaires varient du fait de la différence de réactivité des composés émis par ces deux sources. L'une des sources industrielles émet essentiellement du benzène qui est un cancérigène avéré (CIRC), de l'hexane et du cyclohexane, des composés peu réactifs tandis que l'autre source industrielle émet principalement de l'éthylbenzène et des xylènes qui sont très réactifs et d'importants précurseurs à la formation d'AOS.

Ces résultats permettent d'avoir une meilleure connaissance de l'origine de la pollution atmosphérique en HCNM à Marseille, ainsi que les variabilités journalières et saisonnières de ces sources identifiées mais présente cependant des limites. Si l'évaluation des sources de HCNM est complète, elle n'est pas représentative de l'ensemble des COV du fait du manque de mesures en COVO. Les COVO représentent la moitié des COV émis en milieu urbain (McDonald et al., 2018) et la mesure de ces composés s'avère être importante dans la compréhension des émissions et du devenir des COV. Une comparaison des inventaires d'émission locaux, régionaux et globaux avec les résultats de cette campagne de mesure à l'échelle de Marseille s'avère donc utile pour évaluer la compréhension qu'ont ces inventaires sur la pollution atmosphérique de Marseille. Ces derniers servant de données d'entrée aux modèles de chimie-transport pour la prédiction de la qualité de l'air et ainsi la prise de décision au niveau réglementation, stratégie, politique… C'est pourquoi le chapitre 5 est consacré à la comparaison des résultats de la campagne de mesure avec ceux des inventaires locaux, régionaux et globaux suivant la méthode des ratios, la méthode photochimique ainsi que via l'approche orientée récepteur.

Chapitre 5 : Evaluation des inventaires d'émission

La détermination des sources de HCNM et leurs contributions à la pollution atmosphérique de Marseille à l'aide d'un modèle statistique, le PMF, permet d'améliorer nos connaissances sur la pollution de l'air urbaine de Marseille. Mais ces résultats peuvent-ils être rapprochés des émissions estimées par les inventaires d'émission dans cette zone d'étude ? Que vaut cette comparaison lorsque les inventaires d'émission locaux, régionaux et globaux sont considérés ? Dans une région où la photochimie est importante et où les polluants secondaires tels que l'O_3 et les AOS sont un problème majeur, une bonne qualité des estimations des inventaires d'émission, en tant que données d'entrée des modèles CTM, est essentielle.

L'objectif de ce chapitre est donc d'évaluer les différents inventaires d'émission locaux, régionaux et globaux sur la zone de Marseille en particulier pour le trafic routier. L'évaluation s'appuiera sur 2 méthodes distinctes : i) des ratios de COV mesurés faisant l'objet de la première partie et ii) une évaluation à partir des résultats de l'analyse PMF. Une troisième partie porte sur la comparaison de la signature de la source trafic routier utilisée dans l'inventaire d'émissions d'AtmoSud. Ce chapitre est rédigé en anglais sous la forme d'un article prêt à être soumis.

1. Evaluation of emission inventories using enhanced NMVOC observation dataset in Marseille - France

Authors

Marvin Dufresne[1,2], Thérèse Salameh[2], Alexandre Armengaud[3], Stéphane Sauvage[2]

Affiliations

[1]: French Environment and Energy Management Agency 20, avenue du Grésillé - BP 90406 49004 Angers Cedex 01 France

[2]: IMT Nord Europe, Institut Mines-Télécom, Univ. Lille, Centre for Energy and Environment, F-59000 Lille, France

[3]: Atmosud, Le Noilly Paradis - 146 rue Paradis, 13006 Marseille, France

Abstract or graphical abstract:

Due to anthropogenic pressure and favorable weather conditions for photochemistry leading to the formation of secondary pollutants, the Mediterranean Basin is considered as a hot spot of climate change. Chemistry-Transport Models (CTM) are of importance to predict and prevent high pollution events especially those related to ozone (O_3). The quality of the emission inventories should be evaluated as crucial inputs for the CTM models. In this context, a yearlong dataset of 70 NMVOC is used to assess the accuracy of local, regional, and global emission inventories downscaled to Marseille, a French city in the Mediterranean Basin. Five emission inventories have been evaluated, the Local Emission inventory (LEI) from the air quality monitoring network – AtmoSud, the European Monitoring Evaluation Program (EMEP), the Monitoring Atmospheric Composition and Climate and megaCITY Zoom for the Environment (MACCity), the Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) and the Community Emissions Data System (CEDS). Emission inventories show high discrepancies between each other for total NMVOC in Marseille but agree well concerning the annual emission of NMVOC from the road transport sector (all results agreed within 20% differences with the exception of the CEDS emission inventory). But when taking into consideration individual NMVOC to acetylene emission ratios for the road transport, only 40 to 60 % of NMVOC emission ratios agree within a factor of 2 between CAMS and CEDS inventories in comparison with measurements, showing the need to improve the VOC chemical fingerprint of these emission inventories in Marseille.

Keywords: emission inventories; long-term measurement; NMVOC; emission ratio

Highlights:

- High discrepancies between emission inventories concerning the estimation of annual NMVOC anthropogenic emissions in Marseille.
- Good agreement between emission inventories concerning the estimation of annual NMVOC emissions from road transport in Marseille.
- 40 to 60 % of speciated NMVOC to acetylene emission ratios from inventories are in accordance with those obtained from measurements for road transport.

1 Introduction

Non-Methane Volatile Organic Compounds (NMVOC) are well-known precursors of secondary pollutants like ozone (O_3) and Secondary Organic Aerosols (SOA). Secondary pollutants like O_3 are already exceeding air quality limit values fixed by the European Union in the Mediterranean basin for many days per year (Kalabokas et al., 2017 and references therein). The Mediterranean basin is a hot spot of climate change (Lelieveld et al., 2012, 2014; Masson-Delmotte et al., 2021) due to important industrial and economical activities, high anthropogenic pressure and a climate favorable to the photochemistry (Dulac et al., 2016).

Therefore, it is crucial to better document precursors of these secondary pollutants, especially NMVOC, and increase knowledges regarding their emissions in order to anticipate and mitigate high pollution events.

In Marseille, south of France, frequent high ozone episodes have been observed, exceeding the 100 µg/m^3 World Health Organization (WHO) limit (Chazeau et al., 2021). Nevertheless, NMVOC measurements are scarce, and only limited to few old studies, with the last one performed two decades ago (Coll et al., 2010). The latter is not representative anymore of the current situation as NMVOC emissions have decreased by 40 % in the European Union from 2000 to 2019 and 53 % in France according to the European Monitoring Evaluation Program (EMEP) emission inventory (EMEP - Data viewer, 2022) as well as chemical profile of emissions may have changed along with technology evolutions and new regulations such as the one concerning benzene. (Ehlers et al., 2016).

This lack of knowledge leads to high uncertainties for emission inventories, used as inputs for the chemistry-transport models (CTM) which are essential to implement air quality regulations. Hence, it has been shown that emission inventories contribute to high CTM outputs uncertainties (Thunis et al., 2016; Trombetti et al., 2018). Important discrepancies have been observed comparing emission inventories and measurements (Salameh et al., 2016) which leads to unpredicted O_3 episodes by CTM models (EMEP, 2020). Since around 90 % of the

tropospheric O_3 is formed photochemically (Monks et al., 2015), it is crucial to have a better understanding of its precursor's behavior. To address this aspect and improve our knowledge, an enhanced observation period has been conducted in an urban background site in Marseille from March 2019 to August 2020, measuring C2 to C16 Non-Methane HydroCarbons (NMHC) (chapter 4).

This study focuses on the evaluation of emission inventories in the area of Marseille with the data obtained from the one year and a half campaign. A first way to evaluate emission inventories is to compare NMVOC emission ratio to a combustion tracer like CO or acetylene following the method applied in previous studies (Borbon et al., 2013; Salameh et al., 2017; Dominutti et al., 2020).

In this paper, emission ratios are firstly determined from the measurement campaign dataset acquired in Marseille for the 53 NMHC (chapter 4) and compared with those obtained in other cities worldwide. Then, these ratios are compared with those obtained from five emission inventories (at local, regional and global scales) covering the area of Marseille. The last part of this paper is the comparison of NMVOC ratios from emission inventories with those from Positive Matrix Factorization (PMF) results.

2 Marseille experiment campaign

A field campaign has been performed during eighteen months in Marseille at an urban background measurement site from March 2019 to August 2020. The hourly mixing ratio of 70 NMHC have been measured continuously by two thermal on-line desorption-gas chromatography (TD – GC) flame ionization detector (FID) covering 30 minutes of ambient air sampling. The measurement site is located in a residential area of the city center near the Longchamp Park. It is worth noting that an industry area located in the eastern part of the port at 2 km of the station as well as a plastic production industry 9 km away. More details are reported in the chapter 4.

2.1 The effect of photochemistry

The diurnal profile of NMVOC mixing ratio can be driven by emissions, dilution and photochemistry together making inappropriate the evaluation of emission ratio (ER) value. The **Figure 5-1** reports the average diurnal normalized profiles of some NMHC relative to a tracer in summer 2019 (Borbon et al., 2013; Salameh et al., 2017). The acetylene has been chosen as a low reactivity combustion tracer and its normalized profile to midnight value is reported in

grey shade. All NMHC show a similar pattern with a peak in the early morning associated with a road transport intensity peak followed by a decrease in the afternoon. This decrease is lower for the acetylene profile than for other compounds. Surprisingly, the benzene and m,p-xylenes normalized profiles don't show any differences in their profiles despite the higher reactivity of m,p-xylenes. Then, referring to the chapter 3 of this manuscript evaluating the impact of photochemistry, this decrease cannot be associated with an effect of photochemistry and more generally there is no visible effect of photochemistry on our measurements in Marseille in summer 2019. This observation is explained by the age of pollutants freshly emitted, measured at the site during the day when air masses are in sea breeze conditions where the sea is located at 2 – 3 km from the measurement site. As in summer 2019, no photochemistry effect has been seen in winter 2020 nor summer 2020 (not shown here).

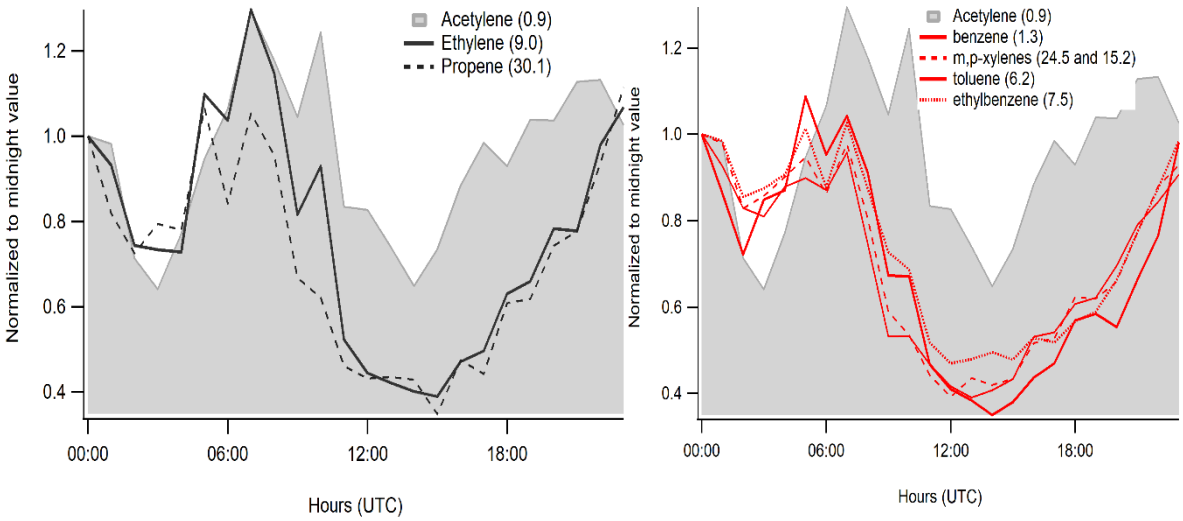


Figure 5-1: *Normalized diurnal profile of the mixing ratio of selected species to midnight values at the measurement site in summer 2019. Numbers in parentheses are the rate coefficients with OH x10^{-12} cm^3.molec^{-1}.s^{-1} (Atkinson, 1986 ; Atkinson et al., 1989 ; Atkinson et al., 1992)*

3 Local, regional and global emission inventories database

The emission inventories provide gridded surface emissions of different pollutants including NMVOC. Five of them have been chosen for comparison with the observations: Copernicus Atmosphere Monitoring Service (CAMS) (Granier et al., 2019), Community Emissions Data System (CEDS) (Smith et al., 2015), EMEP (Mareckova et al., 2021), Monitoring Atmospheric Composition and Climate and megaCITY Zoom for the Environment (MACCity) (Granier et al., 2011; Tansey et al., 2008; Lamarque et al., 2010) and the local emission inventory from the air quality monitoring network – AtmoSud. The **Table 5-1** gives a brief description of each

emission inventory used in this study. In the case of CAMS, CEDS, and MACCity, NMVOC are speciated. Emission fluxes ($kg.m^{-2}.s^{-1}$) of NMVOC are extracted from the ECCAD database (ECCAD, 2022) for global and regional emission inventories on an area from 5.278° to 5.533° in longitude and 43.198° to 43.391° in latitude corresponding approximately to the surface area of Marseille. A mean flux has been determined from emission fluxes of eight grids for CAMS and EMEP and of two grids for CEDS and MACCity corresponding to the area of Marseille. Eleven speciated NMVOC are also extracted from CAMS and CEDS and four from MACCity.

Concerning the local emission inventory (LEI), results have been extracted in Gg per city from CIGALE (CIGALE, 2022), a French website covering all results from the local emission inventories in the PACA region.

For all emission inventories, emission sources are presented following the SNAP categorization (Selected Nomenclature for reporting of Air Pollutants) which has been developed under the CORINAIR project in 1985.

The year considered for the evaluation of inventories is 2019 as representative of the one year and a half observation campaign, in the exception of EMEP and CEDS emission inventories for which the most recent years are considered (2017 and 2014 for EMEP and CEDS respectively).

Table 5-1: *list of emission inventories considered in this study*

	Years considered	Temporal resolution	Resolution (in °)
CAMS-GLOB-ANT v5.1	2019	Monthly	0.1x0.1
CEDS	2014	Monthly	0.5x0.5
MACCity	2019	Monthly	0.5x0.5
EMEP	2017	Yearly	0.1x0.1
AtmoSud Inventory v7.1	2019	Yearly	City area

4 Comparison of emission inventories results in Marseille

In this part, the comparison of NMVOC emissions from all anthropogenic sources and from traffic in Marseille is conducted between local, regional and global inventories with PMF results. PMF results show that the traffic (combustion and evaporation) is the major source of NMVOC in Marseille (chapter 4) which is common in urban areas (Parrish et al., 2009;

Dominutti et al., 2019). To determine a mass of NMVOC emitted in the area of Marseille from concentration measured in a specific area the equation 5-1 below is used:

$$mNMVOC_{Mar} = \frac{NMVOC_{Mar,PMF}}{C_2H_2{}_{Mar,PMF}} \times mC_2H_2{}_{Mar,Inv} \quad \text{(equation 5-1)}$$

Where $mNMVOC_{Mar}$ is the NMVOC mass emitted in Marseille (in kT), $\frac{NMVOC_{Mar,PMF}}{C_2H_2{}_{Mar,PMF}}$ the NMVOC to acetylene ratio according to the PMF and $mC_2H_2{}_{Mar,inv}$ the acetylene mass emitted in Marseille according to the CEDS emission inventory (in kT).

Figure 5-2 shows NMVOC emissions in Marseille from all anthropogenic sectors and from road transport considered by all inventories except MACCity which does not have emissions of total NMVOC. Results show high disparity between emission inventories with, for example, an under-estimation by a factor close to 3 of NMVOC emissions by anthropogenic sources from EMEP in comparison with the LEI. This disparity is mainly explained by the NMVOC emissions from the industrial sector and the residential sector. The high difference between the local inventory results and those from the EMEP inventory is interesting as the EMEP inventory is used to monitor emissions of pollutants per countries versus air quality reduction objectives in Europe. By applying the equation 3 to the 2019 dataset, the total NMVOC emissions in Marseille are estimated at 518.1 Mg. This result is lower than the results from all emission inventories compared and is lower by a factor of 8 to results from the LEI. This can be explained by the important contribution of oxygenated compounds to the total NMVOC concentration as it has been shown in some studies (McDonald et al., 2018). Then, the absence of OVOC measurements during the field campaign in Marseille leads potentially to an underestimation of the total emission of NMVOC determined with the equation 5-1. Solvent use which is potentially an important source of NMVOC in emission inventories has not been observed in Marseille during the field campaign according to the PMF results (chapter 4).

Concerning road transport, the CEDS inventory shows low NMVOC emissions in comparison with the other emission inventories which show a quite good consistency. This result is explained by the absence of fugitive emission sources in the used version of the CEDS emission inventory (Smith et al., 2015) whereas for other emission inventories like CAMS the emissions from road transport cover the emissions from fugitive sources which are mainly driven by traffic evaporation. By applying the equation 5-1 to the 2019 dataset, the NMVOC emissions from

traffic in Marseille are estimated at 223.9 Mg which is close to the LEI result (220.1 Mg) but is still probably underestimated due to the measurement of only NMHC.

The **Figure 5-3** shows the relative contribution of the anthropogenic sources to NMVOC emissions according to each emission inventory. Differences are observed between the LEI and the EMEP emission inventory mainly attributed to industrial sources. EMEP is the only inventory here to show a relative contribution of the industrial factor lower than the road transport. As a reminder, the **Figure 5-4** shows source contributions in NMVOC concentrations in Marseille in summer 2019 and winter 2020 according to the PMF.

In contrary, the LEI and the CAMS emission inventory show similar contribution profile. In **Figure 5-2** the CAMS emission inventory results are already the ones closer to the LEI results with differences less than a factor 2.

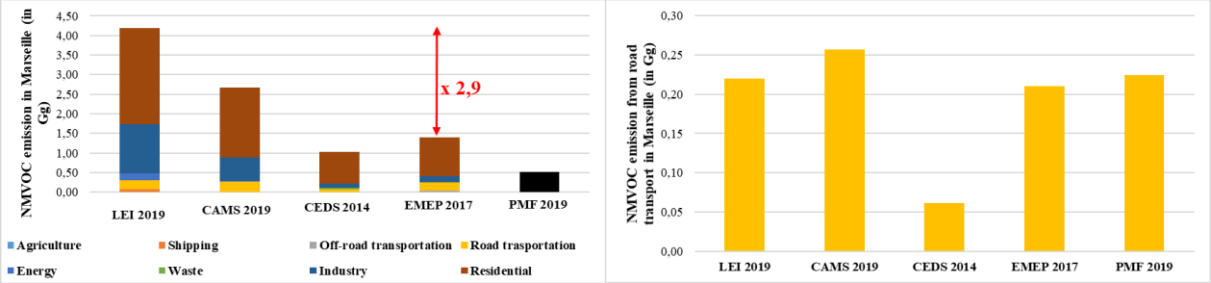


Figure 5-2: *NMVOC emissions in Marseille for all anthropogenic source sectors (left) and for road transport (right). Results are given in Gg*

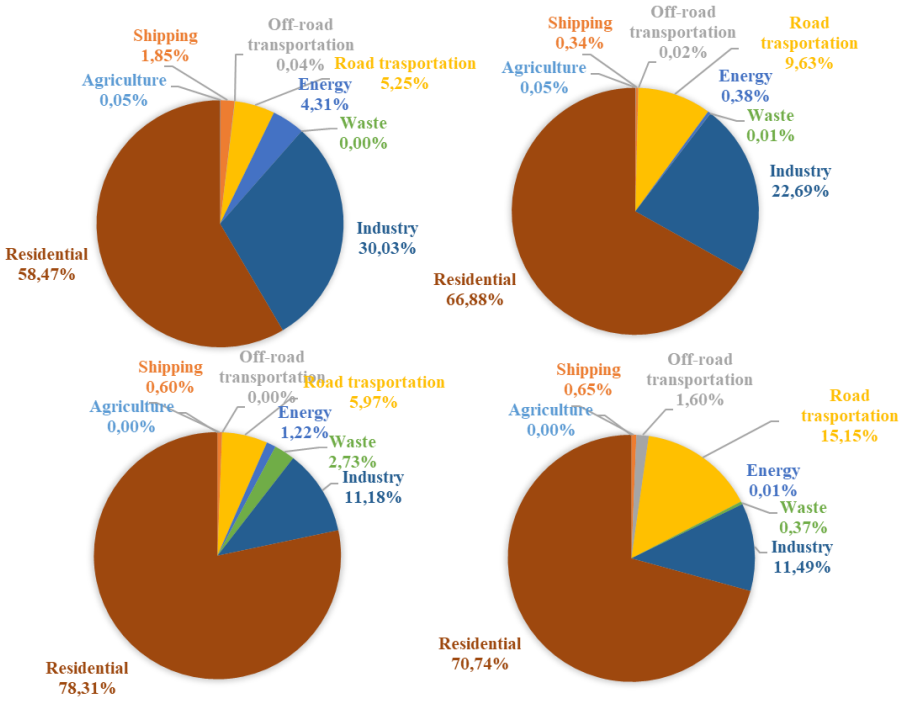


Figure 5-3: *Relative contribution of each anthropogenic source to NMVOC emission in Marseille according to (a) the LEI, (b) CAMS, (c) CEDS and (d) EMEP*

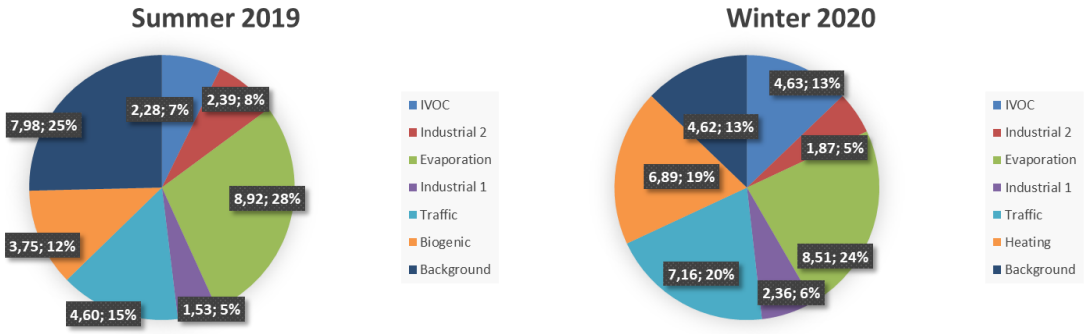


Figure 5-4: *Source contributions to VOC concentrations in Marseille in summer 2019 and winter 2020 according to the PMF*

5 Determination of urban enhancement emission ratios

The urban enhancement emission ratio (ER) of a NMVOC is the ratio between the NMVOC and a reference compound, which is a tracer of combustion sources having a long lifetime (acetylene or CO). The ratio is calculated form mixing ratios measured near the emission source and without any photochemical impact on the NMVOC (Baker et al., 2008). Here, two calculation methods were applied: the first method is the linear regression fit (LRF) method which minimize the impact of photochemistry by considering only nighttime measurements to

determine the emission ratio. The second method is based on the measurement ratio versus photochemical age plot in order to retrieve the ER at the intercept.

5.1 The linear regression fit method

The LRF method calculates the slope between a specific NMVOC and acetylene or CO for nighttime data. Acetylene and CO are chosen as reference compounds for two reasons: firstly these compounds have a low reactivity in the atmosphere and secondly, they are great indicators of anthropogenic activities (von Schneidemesser et al., 2010) and are both emitted by combustion sources which are the major sources of NMHC emission in Marseille according to the source apportionment study (chapter 4) . This method is a commonly used method in the determination of emission ratios (Salameh et al., 2017; Swarthout et al., 2013; Li et al., 2019).

NMHC to acetylene and CO ratios following the LRF method have been determined for winter 2020 and summer of 2019 and 2020 for data between 20:30 and 03:30 UTC. The LRF method assumes that the composition of NMVOC relative to acetylene and CO doesn't change between day and night.

5.2 The photochemical age method

The photochemical age method was developed by de Gouw, 2005 and Warneke et al., 2007 and has been applied in several studies (Borbon et al., 2013; Salameh et al., 2017). The photochemical age method considers the impact of the photochemistry on NMVOC to acetylene ratio by determining the age of each air mass. This method makes the assumption of the removal of NMVOC mainly driven by the OH reaction (de Gouw, 2005; de Gouw et al., 2009). Then, the ratio NMVOC to acetylene is plotted versus the air mass age Δt (in second) which has been determined following this equation:

$$\Delta t = \frac{1}{[OH](k_{124TMB} - k_{benzene})} \times \left[\ln\left(\frac{[124TMB]}{[benzene]}\right)_{t=0} - \ln\left(\frac{[124TMB]}{[benzene]}\right)\right] \qquad \text{(equation 5-2)}$$

Where [OH] is the hydroxyl radical concentration (fixed at 5.10^6 molec.cm^{-3} (Atkinson and Arey, 2003)), k_{124TMB} and $k_{benzene}$ are the reaction rate coefficients of 1,2,4-trimethylbenzene and benzene with OH (in cm^3.molec^{-1}.s^{-1}) of 3.25x10^{-11} cm^3.molec^{-1}.s^{-1} (Atkinson and Aschmann, 1989) and 1.28x10^{-12} cm^3.molec^{-1}.s^{-1} (Atkinson, 1986) respectively, $[124TMB]$ and $[benzene]$ are the mixing ratios of 1,2,4-trimethylbenzene and benzene in ppb. The 1,2,4-trimethylbenzene/benzene ratio has been chosen assuming their common emission sources and

the difference of reactivity with OH, with a long-lived species (benzene) and a short-lived species (1,2,4-trimethylbenzene).

The ratio at t=0 corresponds to the ratio at the emission. The value of this ratio is the y-intercept of the line fitting with the upper limit of the scatter plot for night data when photochemistry doesn't occur.

Then, the mixing ratios of NMVOC and acetylene depends on the relation given equation 5-3 where ER_{NMVOC} the NMVOC to acetylene emission ratio, k_{NMVOC} and k_{C2H2} the reaction rates coefficient of NMVOC and acetylene with OH radical and Δt is the photochemical age of the air mass calculated in equation 5-2.

$$\frac{[NMVOC_i]}{[C_2H_2]} = ER_{NMVOC_i} \times exp\left[-\left(k_{NMVOC_i} - k_{C_2H_2}\right)[OH]\Delta t\right] \qquad \text{(equation 5-3)}$$

The log of NMVOC to acetylene ratio as a function of the photochemical age of the air mass is plotted and ER is given by the y-intercept.

This method has been applied for both summer 2019 and 2020 data.

5.3 Performance of both methods for the determination of urban enhancement emission ratios

The comparison of LRF and photochemical methods gives us insights into the performance of these different methods.

The **Table 5-2** summarizes the results of both methods for summer 2019 and 2020, for 53 compounds with acetylene as a reference compound. For both summer ratios are similar within a factor of 2 for a high majority of species. C4-C5 alkenes show the highest differences between summers 2019 and 2020. These compounds are from combustion processes and their concentrations are low and close to the limit of detection (LoD). A possible explanation of differences observed for these compounds is the particularity of the period of summer 2020 that occurs right after the Covid-19 lockdown of spring 2020. **Figure 5-5** illustrates the comparison of the results. For both summers, the slope of the regression curve is close to 1 indicating a great agreement between both methods. Differences are highest between both methods for lowest ratio values due to uncertainties. A low NMVOC ratio value is associated with a low concentration of this NMVOC which is associated with a high relative uncertainty. An important difference is observed for isoprene due to the influence of biogenic sources on our measurement site. These biogenic emissions of isoprene are temperature dependent and occur

during daytime (Guenther et al., 1995). Without taking into account daytime data, the isoprene ratio relative to acetylene from the LRF method is rather representative of anthropogenic emissions of isoprene (Borbon et al., 2001). The same pattern is observed for limonene and 1,2,3-trimethylbenzene which are co-eluted. Concerning Isobutylene and 1-butylene a well identified artifact due to the use of a Nafion dryer has been taken into consideration during the campaign but can still have an effect on the concentrations measured. The last example of compounds with high differences of their ratio from both methods are compounds like the vinyl chloride which have a low concentration level with intense peaks occurring occasionally.

The five inventories presented previously focus on emissions from anthropogenic sources. Then, to avoid any influence of the biogenic source on the results, the LRF method has been chosen for the comparison of emission ratios.

Table 5-2: *urban emission ratio of 53 NMVOC relative to acetylene for summer 2019 and summer 2020 from both methods with in parenthesis standard error on the slope for the LRF method and on the y-intercept for the photochemical age method. The compounds in bold are those for which the results of the two methods are the most robust.*

	Summer 2019		**Summer 2020**	
	LRF	**Photochemical age**	**LRF**	**Photochemical age**
Ethane	4,41 (±0.62)	5,94 (±0.36)	3,07 (±0.27)	4,89 (±0.22)
Ethylene	**1,40 (±0.32)**	**1,18 (±0.12)**	**1,95 (±0.17)**	**1,64 (±0.09)**
Propane	**2,74 (±0.27)**	**2,02 (±0.15)**	**2,07 (±0.19)**	**2,06 (±0.24)**
Propylene	**0,42 (±0.09)**	**0,37 (±0.14)**	**0,48 (±0.04)**	**0,44 (±0.03)**
Isobutane	**1,96 (±0.28)**	**1,78 (±0.13)**	**0,98 (±0.07)**	**1,32 (±0.06)**
Butane	**4,20 (±0.53)**	**3,43 (±0.26)**	**2,11 (±0.15)**	**2,47 (±0.14)**
Acetylene	1,00	1,00	1,00	1,00
Trans-2-butylene	0,06 (±0.02)	0,12 (±0.01)	0,08 (±0.01)	0,15 (±0.01)
1-butylene	0,18 (±0.04)	0,13 (±0.02)	0,17 (±0.02)	0,61 (±0.03)
Vinyl chloride	0,29 (±0.14)	0,25 (±0.19)	0,11 (±0.11)	0,40 (±0.06)
Isobutylene	0,46 (±0.09)	1,20 (±0.07)	0,43 (±0.03)	0,73 (±0.03)
Cis-2-butylene	0,04 (±0.02)	0,09 (±0.01)	0,06 (±0.01)	0,10 (±0.01)
Isopentane	**2,63 (±0.29)**	**2,96 (±0.25)**	**1,30 (±0.10)**	**1,46 (±0.06)**
Pentane	**0,75 (±0.11)**	**0,75 (±0.09)**	**0,58 (±0.04)**	**0,62 (±0.03)**
1,3-butadiene	/	0,06 (± 0.02)	0,11 (±0.03)	0,08 (±0.01)
Trans-2-pentylene	0,03 (±0.01)	0,08 (± 0.01)	0,02 (±0.01)	0,04 (±0.01)
2-methyl-1-butylene	0,03 (±0.01)	0,12 (± 0.01)	0,03 (±0.01)	0,05 (±0.01)
1-pentylene	0,01 (±0.01)	0,01 (± 0.01)	0,01 (±0.01)	0,02 (±0.01)
2-methyl-2-butylene	/	0,05 (± 0.01)	0,02 (±0.01)	0,04 (±0.01)
Cis-2-pentylene	/	0,03 (± 0.01)	0,02 (±0.01)	0,03 (±0.01)
Isoprene	0,07 (±0.03)	1,69 (±0.16)	0,04 (±0.01)	0,77 (±0.08)
2-methylpentane	**0,95 (±0.13)**	**0,96 (±0.06)**	**0,64 (±0.03)**	**0,60 (±0.02)**
3-methylpentane	0,37 (±0.04)	0,34 (±0.02)	0,22 (±0.01)	0,18 (±0.01)
Hexane	0,18 (±0.05)	0,11 (±0.02)	0,19 (±0.01)	0,13 (±0.01)
2,2-dimethylpentane	0,37 (±0.04)	0,30 (±0.02)	0,24 (±0.01)	0,19 (±0.01)
2,4-dimethylpentane	0,20 (±0.02)	0,14 (± 0.01)	0,14 (±0.01)	0,10 (±0.01)
Benzene	**0,21 (±0.06)**	**0,18 (± 0.04)**	**0,23 (±0.02)**	**0,18 (±0.01)**
Cyclohexane	0,13 (±0.05)	0,13 (±0.08)	0,13 (±0.03)	0,36 (±0.03)
2-methylhexane	0,24 (±0.02)	0,26 (±0.02)	0,16 (±0.01)	0,16 (±0.01)
Trichloroethylene	0,01 (±0.01)	0,02 (± 0.01)	0,02 (±0.01)	0,02 (±0.01)
Isooctane	0,12 (±0.02)	0,09 (± 0.01)	0,12 (±0.01)	0,09 (±0.01)
Heptane	**0,21 (±0.02)**	**0,18 (± 0.01)**	**0,13 (±0.01)**	**0,12 (±0.01)**
Toluene	**1,93 (±0.20)**	**1,62 (±0.09)**	**1,05 (±0.08)**	**1,07 (±0.03)**
Octane	0,11 (±0.01)	0,07 (± 0.01)	0,07 (±0.01)	0,04 (±0.01)
Ethylbenzene	**0,24 (±0.03)**	**0,27 (±0.02)**	**0,19 (±0.01)**	**0,19 (±0.01)**
m,p-xylenes	**0,91 (±0.11)**	**1,04 (±0.08)**	**0,74 (±0.06)**	**0,73 (±0.03)**
Styrene	0,02 (±0.01)	0,03 (± 0.01)	0,04 (±0.01)	0,04 (±0.01)
O-xylene	**0,29 (±0.05)**	**0,36 (±0.03)**	**0,27 (±0.02)**	**0,27 (±0.01)**
Nonane	0,06 (±0.01)	0,06 (± 0.01)	0,04 (±0.01)	0,05 (±0.01)
Propylbenzene	0,04 (±0.01)	0,03 (± 0.01)	0,06 (±0.01)	0,05 (±0.01)
3 and 4 ethyltoluene	0,25 (±0.02)	0,19 (± 0.01)	0,19 (±0.01)	0,18 (±0.01)
1,3,5-trimethylbenzene	0,18 (±0.02)	0,12 (± 0.01)	0,12 (±0.01)	0,10 (±0.01)
2-ethyltoluene	0,07 (±0.01)	0,05 (± 0.01)	0,05 (±0.01)	0,06 (±0.01)
1,2,4-trimethylbenzene	**0,40 (±0.04)**	**0,33 (± 0.01)**	**0,26 (±0.02)**	**0,26 (±0.01)**
Decane	0,10 (±0.01)	0,11 (± 0.01)	0,08 (±0.01)	0,11 (±0.01)
1,2,3-trimethylbenzene	0,04 (±0.01)	0,13 (± 0.01)	0,10 (±0.01)	0,13 (±0.01)
Undecane	0,06 (±0.01)	0,01 (± 0.01)	0,03 (±0.01)	0,06 (±0.01)
Dodecane	0,07 (±0.01)	0,09 (± 0.01)	0,03 (±0.01)	0,04 (±0.01)
Tridecane	0,03 (±0.01)	0,06 (± 0.01)	0,01 (±0.01)	0,01 (±0.01)
Tetradecane	0,01 (±0.01)	0,03 (± 0.01)	0,01 (±0.01)	0,01 (±0.01)
Pentadecane	/	0,01 (± 0.01)	/	0,01 (±0.01)
Hexadecane	/	0,01 (± 0.01)	/	0,01 (±0.01)
Limonene	/	0,19 (±0.02)	0,01 (±0.01)	0,08 (±0.01)

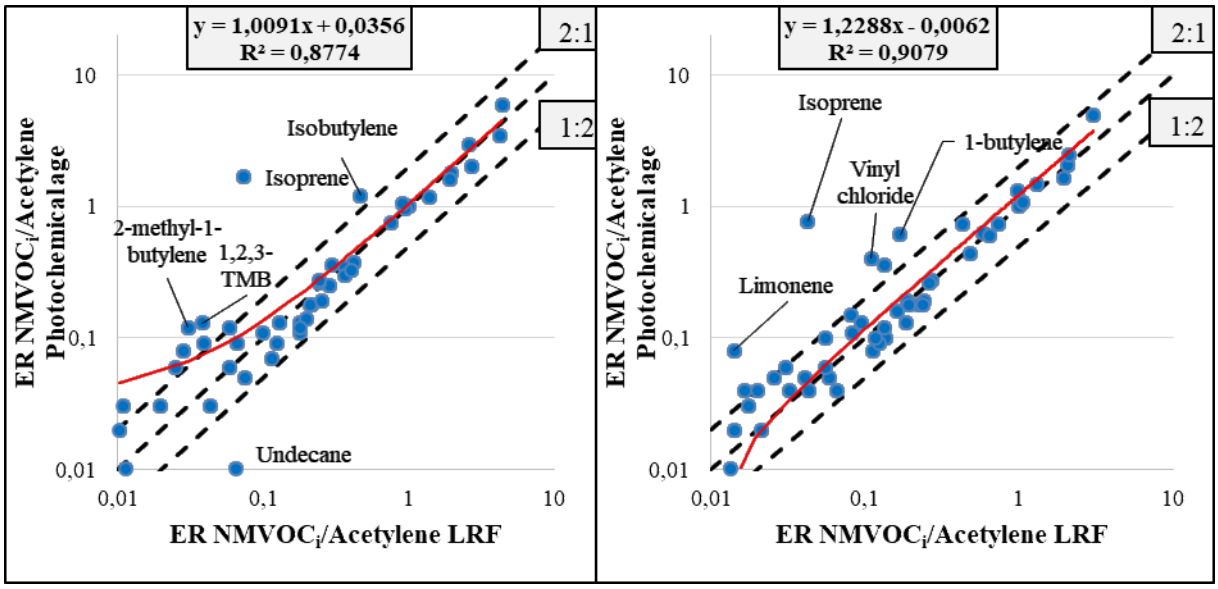


Figure 5-5: *Comparison of NMVOC ratio relative to acetylene from the LRF method and the photochemical age method in summer 2019 (left) and summer 2020 (right) on a logarithmic scale. The three black lines corresponds to a ratio of 1:2, 1:1 and 2:1 between both methods. The red line is the regression line*

6 Urban enhancement emission ratios in Marseille

The two methods presented in the previous part are used to compare the NMVOC urban enhancement emission ratios between emission inventories and field results. But it has been shown in Salameh et al., 2016 and Salameh et al., 2017 that an agreement between ER from emission inventories and from field data doesn't mean an agreement on the total emission of NMVOC determined by both emission inventories and field data. The relative comparison with the ER gives information on the fingerprint of NMVOC emissions by showing the ER of each NMVOC with respect to acetylene while the absolute comparison gives information on the total emissions of NMVOC and the contribution of each source to these concentrations.

Then, when comparing emission inventories to field data it is of importance to consider both approaches. Therefore, this part will firstly focus on the comparison of results from the absolute approach between the emission inventories described in part 3 and results obtained from the field campaign in Marseille. Then, the comparison of ER from emission inventories and field campaign results will be presented.

6.1 The seasonality of emission ratios

The PMF analysis (chapter 4), shows seasonal variability of NMVOC emission sources like fuel evaporation and additional sources identified in winter like residential heating. This seasonal variability on NMVOC sources can affect their emission ratios (Salameh et al., 2015;

Wang et al., 2020a), therefore, it is important to study winter and summer emission ratios (Boynard et al., 2014; Salameh et al., 2017).

The **Figure 5-6** presents the comparison of the emission ratios obtained with the LRF method in summer 2019 and in winter 2020. Summer 2019 is more representative than summer 2020 which followed the Covid-19 lockdown of spring 2020. Results indicate high NMVOC ratios in summer 2019 in comparison with those of winter 2020 according to the slop of the regression line which is close to 0.5. The most affected compounds are heavy alkanes and aromatic compounds. This difference is explained by higher concentration of acetylene in winter than in summer due to residential heating. Heavy alkanes concentration is partly affected by temperature and highest concentrations are measured during summertime (Panopoulou et al., 2018, this manuscript chapter 4). Aromatics are emitted by many sources including residential heating but the fingerprint of residential heating is less marked by these compounds than acetylene or benzene explaining the impact of seasonality on these compounds ER (Sauvage et al., 2009; Baudic et al., 2016).

The species with a winter ratio lower than the summer ratio by more than a factor of 2 are the heavy alkanes like isopentane, octane, isooctane, undecane, dodecane, which are temperature-dependent. On the other hand, combustion related compounds like alkenes (trans-2-butylene, cis-2-butylene and 2-methyl-1-butylene) have a winter ratio higher than the summer ratio by more than a factor of 2.

As in Strasbourg (Boynard et al., 2014) and contrary to Beirut (Salameh et al., 2017), the impact of seasonality is important in Marseille which can be explained by the difference on source emissions in the studied area. In Marseille the residential heating is an important source of NMVOC according to PMF results (chapter 4) whereas in Beirut this source has not been evidenced (Salameh et al., 2016). These results point out the necessity to determine separately the emission ratios for cold and warm periods for long-term field campaigns.

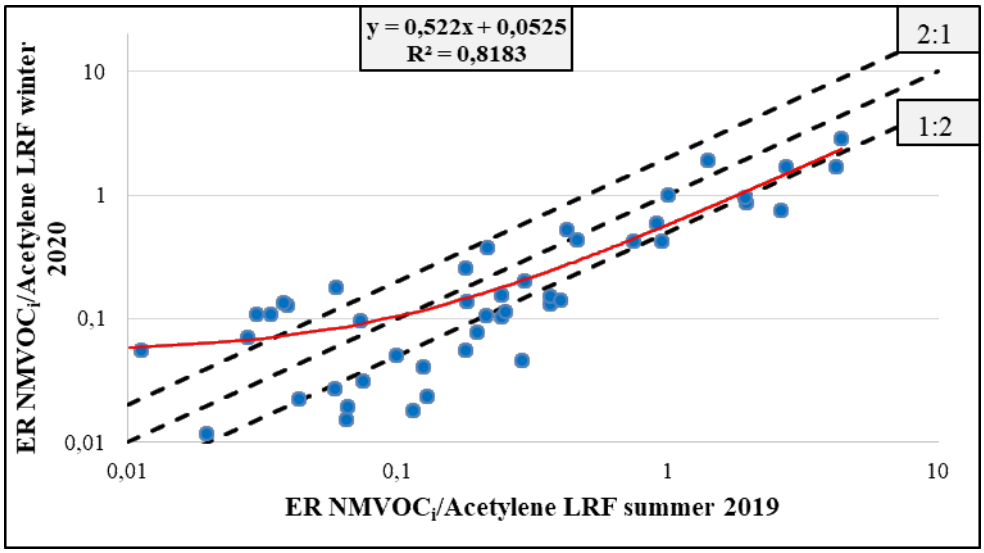


Figure 5-6: *Comparison of NMVOC ratio relative to acetylene from the LRF summer 2019 and winter 2020 on a logarithmic scale. The three black lines corresponds to a ratio of 1:2, 1:1 and 2:1 between both seasons. The red line is the regression line*

6.2 Comparison to other cities

Ratios have been compared with those from other French (Paris and Strasbourg) (Boynard et al., 2014; Borbon et al., 2013) and Mediterranean (Beirut – Lebanon) (Salameh et al., 2017) cities, and from North and South America (Los Angeles – United States and São Paulo – Brazil) (Borbon et al., 2013; Dominutti et al., 2020) (**Figure 5-7**). The aim of this comparison is to see the regional diversity at a global level of these ratios and the difficulty to have specific NMVOC emission ratios at a global scale.

Regardless of the season, aromatic compounds (BTEX, trimethylbenzene and ethyltoluene isomers) ER in Marseille are comparable to the ones in Paris and Beirut, but higher than those in São Paulo, Strasbourg and Los Angeles. Aromatics are mainly emitted from traffic and more specifically from the exhaust part of traffic in Marseille (chapter 4). In Beirut, aromatics come from combustion-related sources and from gasoline evaporation sources (Salameh et al., 2016). Concerning Paris, Borbon et al., 2013 explained the higher aromatic compounds ER by the hypothesis of differences on fuel and fleet composition and a recent article shows the impact of two wheelers on BTEX emissions in Paris (Salameh et al., 2019). An explanation for Marseille is a fuel and fleet composition closer to the one in Paris than in other cities worldwide.

Concerning alkanes, the comparison is on C2 – C10 alkanes with the exception of Strasbourg where ratios for C2 – C8 alkanes were only calculated. Alkanes ER are higher in Marseille in summer compared to Beirut and São Paulo ones, and in winter comparing to Strasbourg. The

difference in NMVOC ER observed with Beirut during summertime is explained by the absence of seasonality in Beirut (Salameh et al., 2017) whereas the difference observed with Strasbourg is explained by the presence of a high seasonality in Strasbourg (Boynard et al., 2014) compared to Marseille.

For alkenes, the comparison is based on C2 – C5 alkenes for Beirut and São Paulo and on C2 – C4 alkenes for Paris, Strasbourg and Los Angeles. Alkenes ER are similar between cities for both seasons with the exception of Beirut and São Paulo in summer with lower ER in Marseille for these compounds. In both cases, C4 and C5 alkenes are the compounds concerned by this difference which could be linked to differences in road transport emissions. For São Paulo the Brazilian fleet has the particularity to be mainly composed of vehicles running with ethanol (Dominutti et al., 2020).

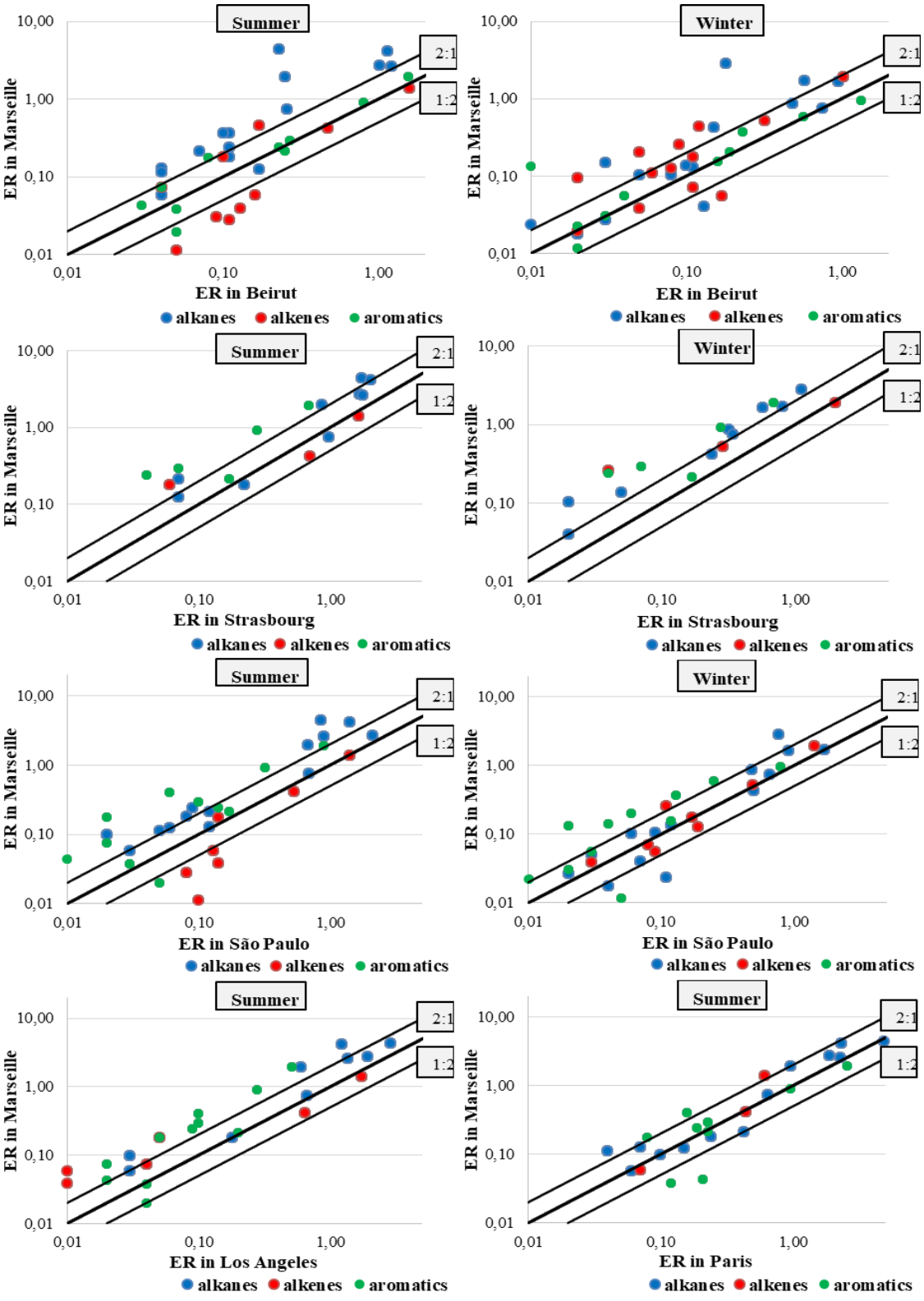


Figure 5-7: *Emission ratios from Beirut (Salameh et al., 2017), Strasbourg (Boynard et al., 2014), São Paulo (Dominutti et al., 2020), Los Angeles and Paris (Borbon et al., 2013) compared with those obtained in Marseille (this study) in summer and in winter on a logarithmic scale. The three black lines corresponds to a ratio of 1:2, 1:1 and 2:1 between emission ratios obtained in Marseille and in other cities*

6.3 Evaluation of global emission inventories

To compare NMVOC emission inventories to emission ratios from observations, emission fluxes (in $kg.m^{-2}.s^{-1}$) are converted into mole emission fluxes. Then the ratio of each NMVOC to acetylene is determined and compared to the one obtained from measurements described in part 4.1 following the same procedure as in Salameh et al., 2017. This method has been applied for the evaluation of CAMS and CEDS emission inventories for 10 NMVOC. These two inventories have been chosen due to their speciation of acetylene allowing us to compare the NMVOC to acetylene ratio with the ones obtained in **Table 5-2**. In a second part, the ratio of each 10 NMVOC to each other is compared between CAMS and CEDS and the measurements. Only the ratio of 4 NMVOC to each other is compared between MACCity emission inventory and the measurements.

The **Figure 5-8** compares the NMVOC to acetylene emission ratio obtained with the LRF method to those determined from CAMS and CEDS emission inventories in summer and in winter. In figures 7 and 8, butanes correspond to the sum of i and n butanes, pentanes correspond to the sum of i and n pentanes, xylenes to the sum of m,p and o-xylenes and trimethylbenzenes correspond to the sum of 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene and 1,2,3-trimethylbenzene.

In general, the CEDS inventory has the closest ER to those calculated from measurements. In winter, CEDS ER are closer to those obtained from measurements than in summer pointing out the influence of seasonality on emission ratios. For both inventories, CAMS and CEDS, only alkenes ER are comparable to ER from measurements (within an order of magnitude) regardless the season.

All other species ER are underestimated in both inventories (in the exception of benzene for CEDS in summer). An underestimation of these ER is due to an underestimation of NMVOC emission or to an overestimation of acetylene emission in the Marseille area.

The **Figure 5-9** compares the $NMVOC/NMVOC_i$ ratio from CAMS and CEDS to the $NMVOC/NMVOC_i$ ratio from measurements for summer and winter and the **Figure 5-10** shows the $NMVOC/NMVOC_i$ ratio from MACCity to the $NMVOC/NMVOC_i$ ratio from measurements for the year 2019.

For both emission inventories ER are closer to those obtained from measurements in winter than in summer pointing out the seasonality of the emissions sources. Concerning CEDS, this

observation confirms the observation made from **Figure 5-8**. For both inventories the acetylene to NMVOC ratio is overestimated in summer but not in winter, as the ethylene to NMVOC ratio and the benzene to NMVOC ratio. These three species combined are linked to a combustion source and are important contributors of the residential heating source (Sauvage et al., 2009; Baudic et al., 2016; chapter 4). A possible explanation is then an overestimation of emissions from combustion sources and more specifically an overestimation of the residential source. Residential heating is the main driver of the residential source emission but this source has an important contribution to NMVOC emission regardless the season according to these emission inventories. This observation explains the overestimation observed in summer for these three species. The trimethylbenzenes to NMVOC ratio is underestimated by both emission inventories in comparison with measurements especially in winter. This result combined with the findings of **Figure 5-8** points out the underestimation of trimethylbenzenes emissions by emission inventories.

The comparison of NMVOC ER with MACCity emission inventory has been made for the four NMHC speciated by MACCity, C2 – C3 alkanes and C2 – C3 alkenes. The **Figure 5-10** points out an overestimation of NMVOC to ethane ratio and an underestimation of NMVOC to ethylene ratio by the emission inventory in comparison to measurements.

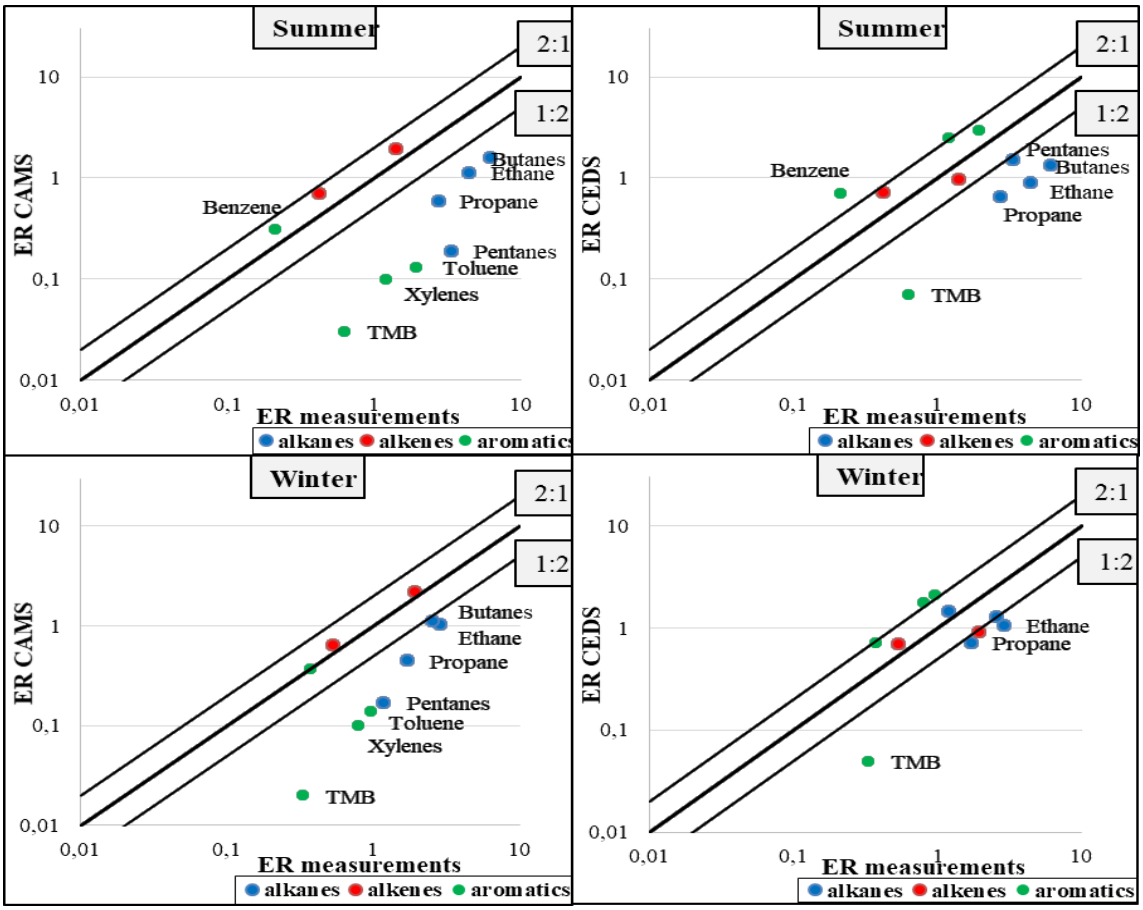


Figure 5-8: *Comparison of NMVOC to acetylene ER from CAMS (left) and CEDS (right) to NMVOC to acetylene ER from measurements in summer and in winter in Marseille. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes*

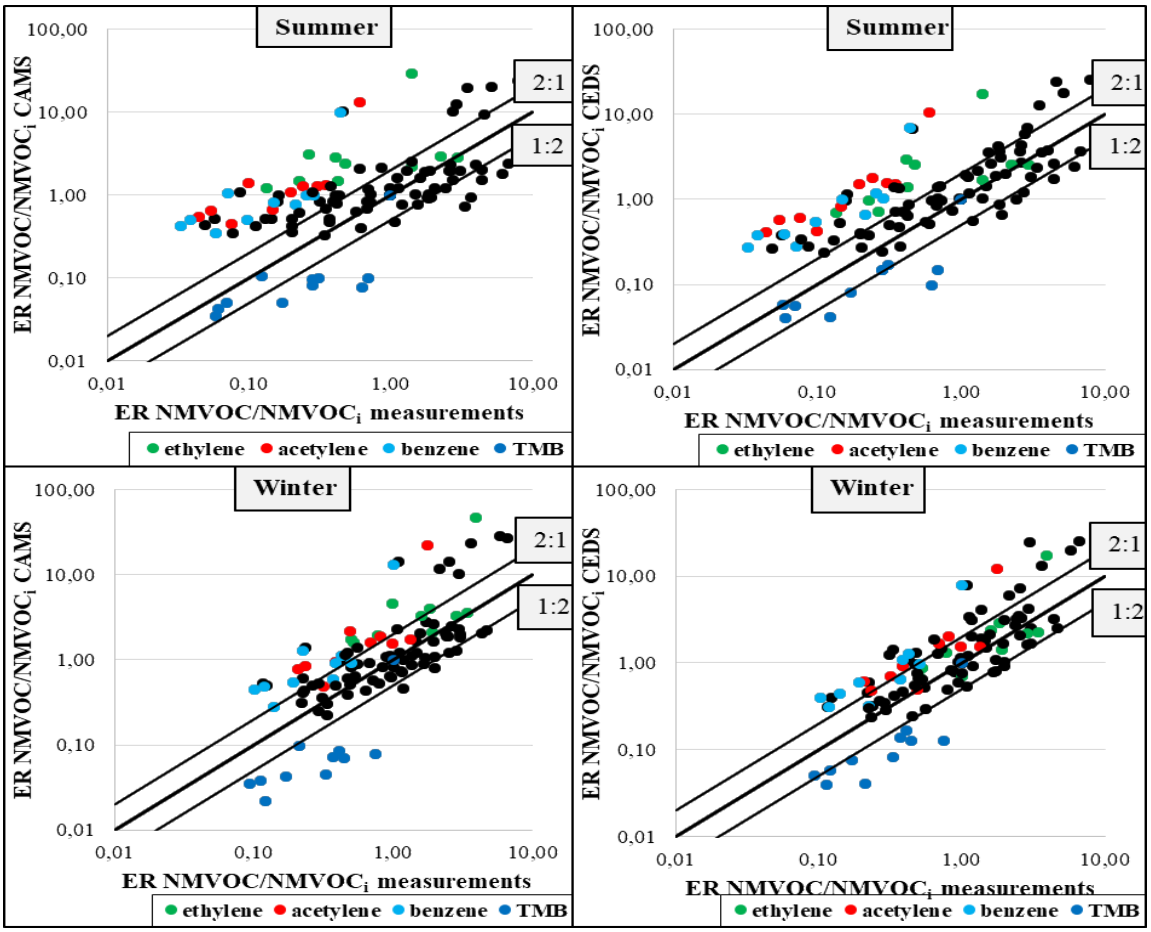


Figure 5-9: *Comparison of NMVOC to NMVOCi ER from CAMS (left) and CEDS (right) to NMVOC to NMVOCi ER from measurements in summer and in winter in Marseille. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes*

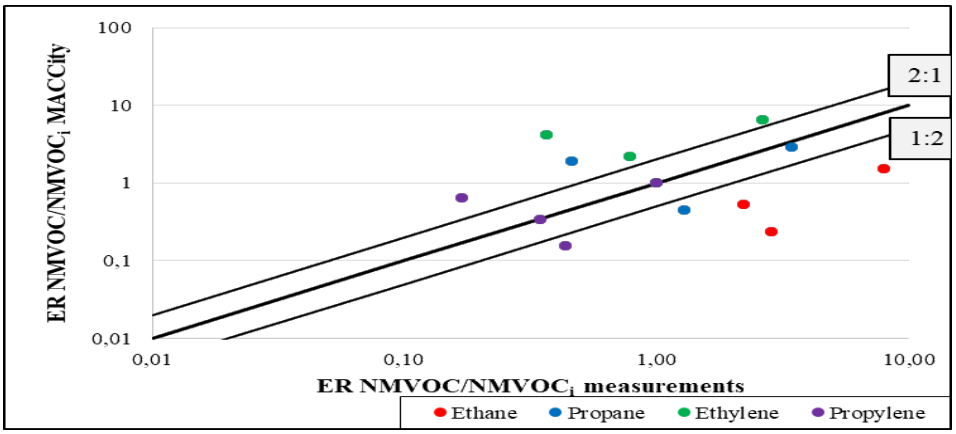


Figure 5-10: *Comparison of NMVOC to NMVOCi ER from MACCity to NMVOC to NMVOCi ER from measurements in 2019 in Marseille. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes*

7 Evaluation of emission inventories compared to Positive Matrix Factorization results for road transport

In this section, emission inventories are evaluated by using results of the PMF applied on the 18-month field campaign dataset. Explanation of the PMF tool and results are given in the chapter 4. Data from emission inventories are in gridded fluxes ($kg.m^{-2}.s^{-1}$) or in mass (kT) in the area of Marseille whereas data from field campaign measurements are in mass concentrations ($\mu g.m^{-3}$). The ratio used here is the NMVOC to acetylene ratio.

7.1 NMVOC emissions from road transport in Marseille: speciation of emission inventories

Here CAMS and CEDS emission inventories are evaluated by comparing NMVOC to acetylene ratio for the road transport sector in winter and in summer. Road transport ER have been obtained thanks to the sum of traffic exhaust and evaporation fingerprint as the evaporation profile has been identified as mainly influenced by traffic (see chapter 4) (**Figure 5-11**). Concerning the CAMS emission inventory, butanes to acetylene ratio is overestimated in summer and in winter, in comparison with PMF results whereas pentanes to acetylene ratio is underestimated in comparison with PMF results. According to the **Figure 5-11**, in the Marseille area, emissions of butanes from fugitive sources in CAMS emission inventory, is about 20 times higher than emissions of pentanes which are, tracers of these sources (Sauvage et al., 2009; Panopoulou et al., 2021; Salameh et al., 2019; Dufresne et al., in prep). For the CEDS emission inventory all alkanes are underestimated in summer and only the propane in winter. This summer result can be explained by the absence of fugitive emissions from the CEDS emission inventory.

Concerning aromatics these compounds are globally underestimated by the CAMS emission inventory. Both emission inventories showed an agreement with PMF results regarding alkenes in summer and winter seasons. On the CEDS emission inventory the trimethylbenzenes to acetylene ratio is close to the ratio from PMF results despite the high difference observed on this ratio in global emission (**Figure 5-3**) meaning a better representativeness of these compounds emitted by the traffic source than in the total anthropogenic.

For both inventories NMVOC ratios to acetylene agree with PMF results for 40 to 60 % of the compounds with an acceptable error of a factor 2 showing a persistent need to improve these inventories for road transport sector.

The **Figure 5-12** shows the NMVOC to $NMVOC_i$ ratio for NMVOC from traffic according to CAMS and CEDS emission inventories and PMF results. For the CAMS emission inventory there is an overestimation of butanes to NMVOC ratio in comparison to ratio obtained from PMF results and is in accordance with observations from **Figure 5-11**. The toluene to NMVOC ratio is underestimated by both emission inventories regardless the season and ethane is overestimated by both emission inventories in winter and underestimated by CEDS in summer. The trimethylbenzenes to NMVOC ratio is underestimated by CAMS meaning a better explanation of trimethylbenzenes emission from road transport for CEDS in comparison with CAMS.

Despite the absence of the fugitive source, the CEDS inventory shows a lower disparity to the PMF results but shows also a high underestimation of NMVOC from traffic emission according to the **Figure 5-3**.

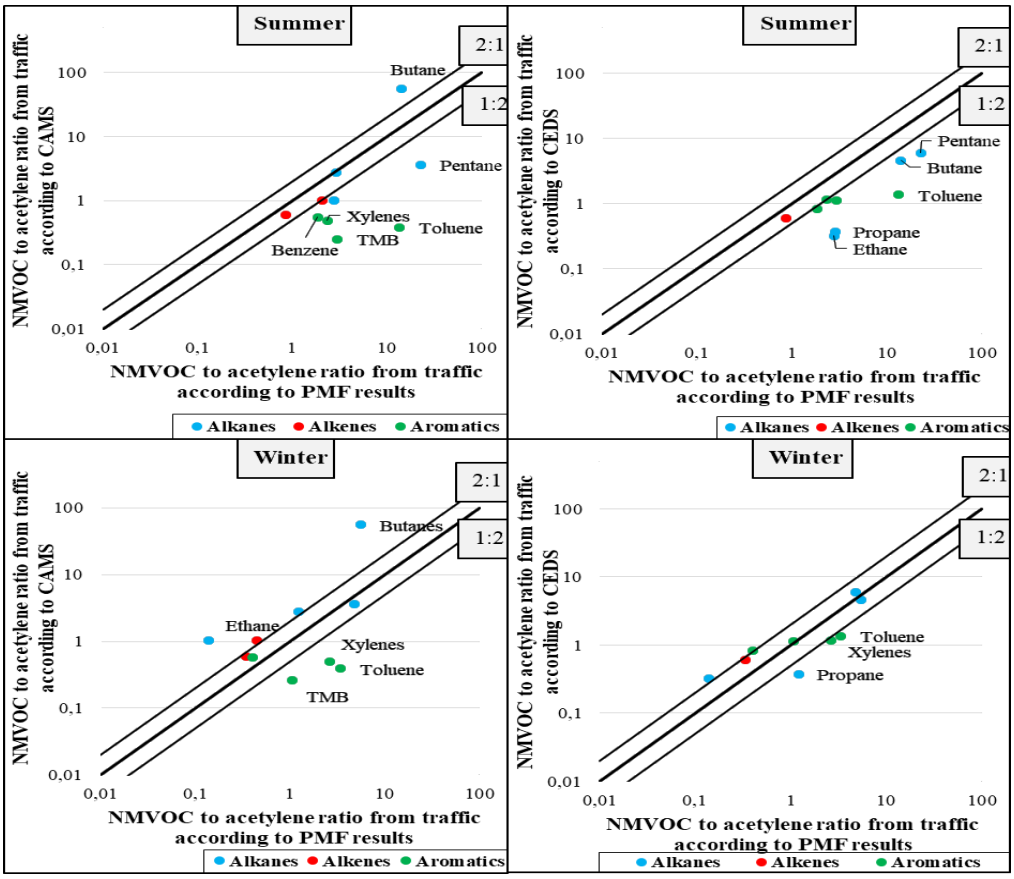


Figure 5-11: *Comparison of NMVOC to acetylene ER from CAMS (left) and CEDS (right) to NMVOC to acetylene ER from measurements in summer and in winter in Marseille for NMVOC emitted by traffic source according to the PMF. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes*

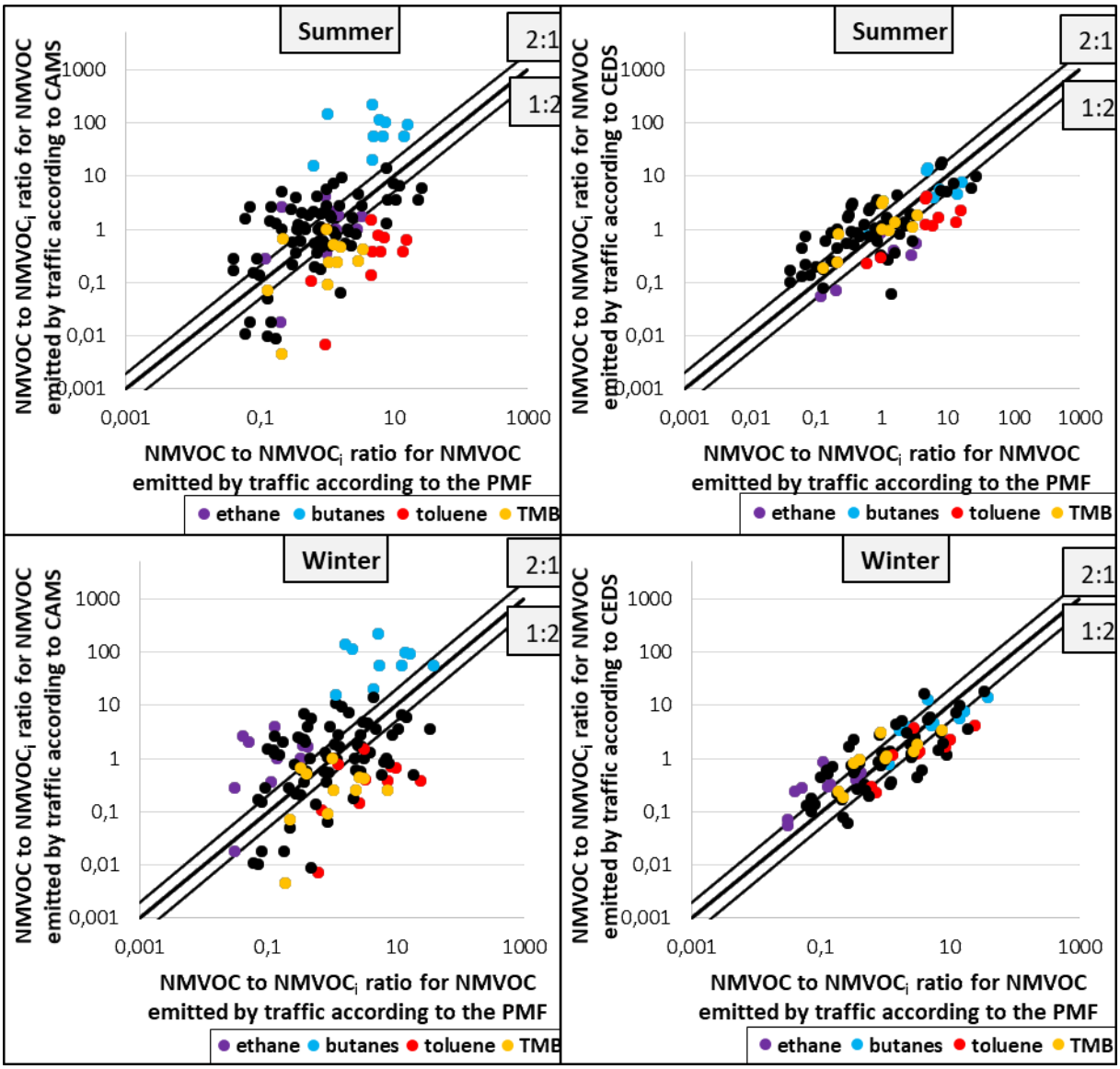


Figure 5-12: *Comparison of NMVOC to NMVOC$_i$ ER from CAMS (left) and CEDS (right) to NMVOC to NMVOC$_i$ ER from measurements in summer and in winter in Marseille for NMVOC emitted by traffic source according to the PMF. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes*

7.2 Evaluation of the road transport fingerprint used by the LEI with respect to the PMF results

The **Figure 5-13** shows the NMVOC to acetylene ratios from PMF and from the LEI for the road transport chemical profile. In most of the cases, NMVOC to acetylene ratios obtained with PMF are higher than those from the LEI in summer but not in winter. This result is explained by a difference of 4 % in acetylene contribution to traffic exhaust fingerprint between summer and winter. This difference can be explained by differences on source emission between summer and winter due to the change of some parameters between both seasons like the cold

start condition (Clairotte et al., 2013b; George et al., 2015b; Ludykar et al., 1999b) but a photochemical decay of acetylene in summer cannot be ruled out.

Figure 5-14 shows NMVOC to $NMVOC_i$ ratio for some compounds for both seasons. In both seasons, there is a general overestimation of alkanes and an underestimation of aromatics and alkenes by the LEI in comparison with PMF results. This observation indicates an overestimation of NMVOC emission from fuel evaporation from traffic and an underestimation of NMVOC emission traffic exhaust determined by the LEI.

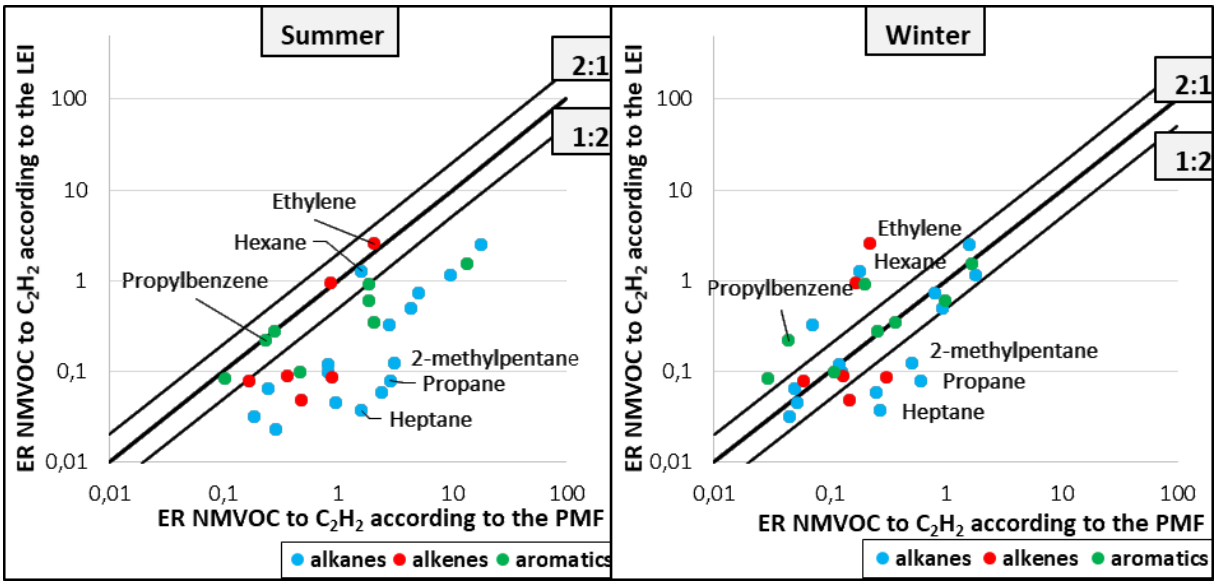


Figure 5-13: *Comparison of NMVOC to acetylene ER from the LEI to NMVOC to acetylene ER from measurements in summer and in winter in Marseille for NMVOC emitted by traffic source according to the PMF results. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio*

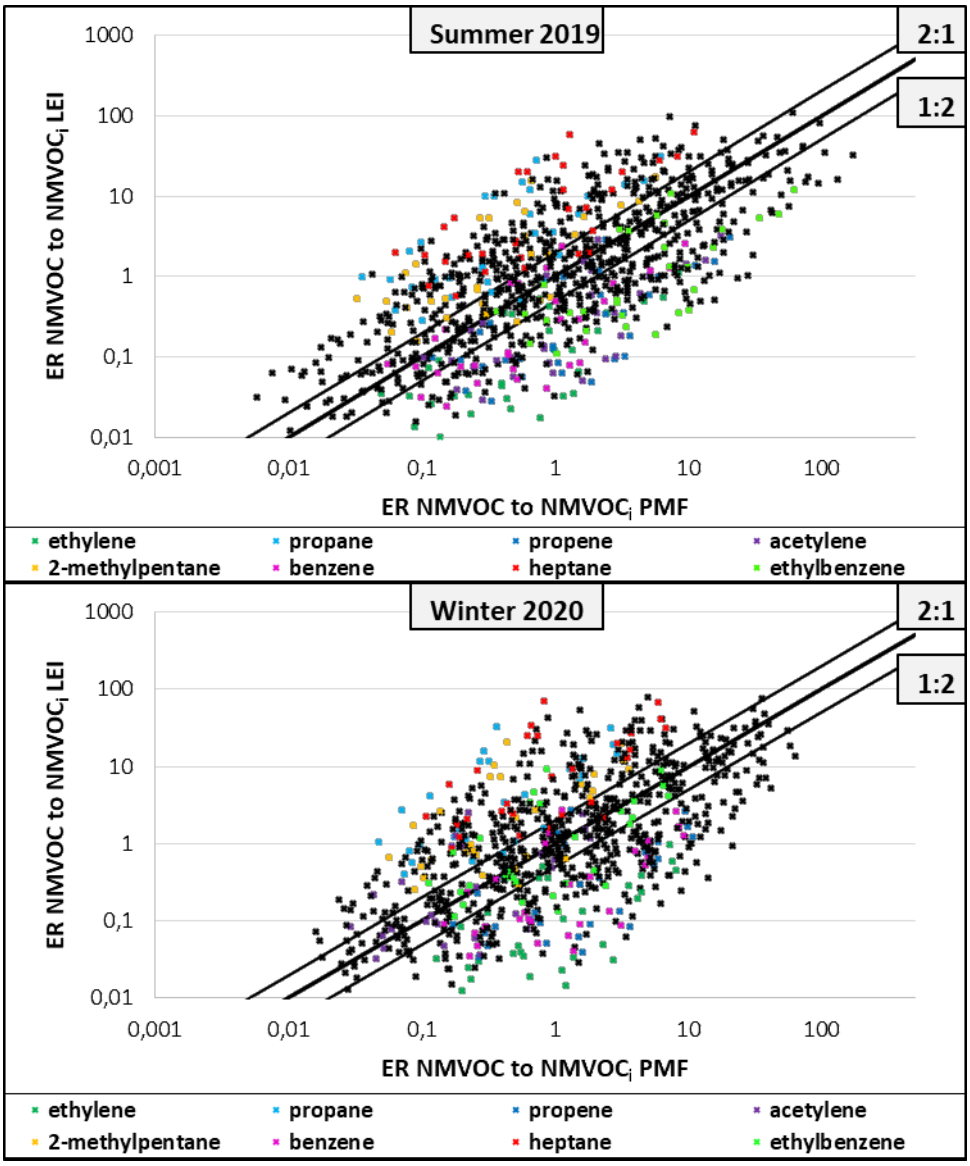


Figure 5-14: *Comparison of NMVOC to NMVOCi ER from the LEI to NMVOC to NMVOCi ER from measurements in summer and in winter in Marseille for NMVOC emitted by traffic source. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 in favor of emission inventories ER and the 1:2 line to a ratio of 2 in favor of measurements ratio. The bold line corresponds to a 1:1 ratio*

8 Conclusions

Local, regional and global emission inventories (CAMS, CEDS, EMEP, MACCity and the LEI) were evaluated in the area of Marseille with respect to the one year and half NMVOC dataset obtained at an urban background site from March 2019 to August 2020. Prior to the comparison with inventories, the low impact of photochemistry processes on measurements has been demonstrated.

Emission ratios have been determined by the LRF and the photochemical age methods which agreed with each other. These ratios have been compared to those from other cities and are

close to those obtained in Paris in 2010 (Borbon et al., 2013). These ratios show an impact of seasons but this seasonality is lower than the one observed in Strasbourg (Boynard et al., 2014).

Emission inventories have been evaluated between each other showing high differences on NMVOC total anthropogenic emissions with a factor of 3 between EMEP and the LEI results. The same evaluation has been done concerning NMVOC emissions from traffic and a great correlation has been observed for this sector between inventories in the exception of CEDS explained by the absence of the fugitive source in this version of the emission inventory. The total NMVOC emission obtained with the PMF analysis is largely lower than those obtained by emission inventories pointing out the need to include OVOC measurements when evaluating emission inventories.

The comparison of NMVOC to acetylene ratio from measurements and CAMS and CEDS for global emissions shows an important underestimation of these species especially alkanes which could be linked to an overestimation of acetylene by these emission inventories. This acetylene overestimation has been confirmed for summer data for both emission inventories. This overestimation is followed by benzene and ethylene overestimation in summer for both inventories. Then a hypothesis about an overestimation of the residential source emission in summer has been suggested.

Then the comparison of NMVOC to acetylene and NMVOC to $NMVOC_i$ ratios for road transport shows an agreement between CAMS and CEDS emission inventories and PMF results for 40 to 60 % of species stressing out the need to improve the chemical speciation of this source by inventories. Furthermore, aromatics compounds are underestimated by CAMS regardless the season.

Finally, the chemical fingerprint of the LEI has been evaluated for the road transport and shows an underestimation of aromatics emissions and an overestimation of alkanes emissions in comparison with PMF results due to the overestimation of NMVOC emission from evaporation due to road transport and the underestimation of NMVOC emission from traffic exhaust.

As a perspective, an evaluation of the chemical fingerprint of emission source used by emission inventories with PMF results should be done in different specific areas to evaluate the spatial variability of the chemical fingerprint. This evaluation should be done in different areas worldwide as the comparison of emission ratio between different cities shows high differences. These differences mean different emission sources between cities but could also be linked to

different chemical fingerprint for a same source between these cities like São Paulo for example where an important part of the car fleet is running on ethanol (Dominutti et al., 2020).

Also, when evaluating emission inventories, it is important to evaluate with the estimation of ER but it is also important to compare absolute values of emissions of these emission inventories. A good agreement on ER doesn't mean a good agreement on absolute values.

To conclude, the speciation of a wider range of VOC and in particular of OVOC is necessary because of their important part in the emitted VOC on one hand (McDonald et al., 2018) and the lack of information about them on the other hand.

Conflict of interest. The authors declare that they do not have any actual or potential financial and personal conflict of interests with other people or organizations.

Acknowledgements. This work was supported by the French Agency for Ecological Transition (ADEME), the ChArMEx program and the Mines-Telecom Institute Nord-Europe (IMT Nord-Europe).

Bibliography

CIGALE: https://cigale.atmosud.org/visualisation.php, last access: 21 February 2022.

ECCAD: https://eccad3.sedoo.fr/, last access: 21 February 2022.

EMEP - Data viewer: https://www.ceip.at/data-viewer, last access: 21 February 2022.

Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, Chem. Rev., 86, 69–201, https://doi.org/10.1021/cr00071a004, 1986.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, Chem. Rev., 103, 4605–4638, https://doi.org/10.1021/cr0206420, 2003.

Atkinson, R. and Aschmann, S. M.: Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of aromatic hydrocarbons at 296 ± 2 K: GAS-PHASE REACTIONS, Int. J. Chem. Kinet., 21, 355–365, https://doi.org/10.1002/kin.550210506, 1989.

Baker, A. K., Beyersdorf, A. J., Doezema, L. A., Katzenstein, A., Meinardi, S., Simpson, I. J., Blake, D. R., and Sherwood Rowland, F.: Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities, Atmospheric Environment, 42, 170–182, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.007, 2008.

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), Atmos. Chem. Phys., 16, 11961–11989, https://doi.org/10.5194/acp-16-11961-2016, 2016.

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J. C., and Guillermo, R.: An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, Atmospheric Environment, 35, 3749–3760, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00170-4, 2001.

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: VOC EMISSION RATIOS IN MODERN MEGACITIES, J. Geophys. Res. Atmos., 118, 2041–2057, https://doi.org/10.1002/jgrd.50059, 2013.

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, 82, 258–267, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.039, 2014.

Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Gille, G., Mesbah, B., D'Anna, B., Wortham, H., and Marchand, N.: Measurement report: Fourteen months of real-time characterisation of the submicronic aerosol and its atmospheric dynamics at the Marseille–Longchamp supersite, Atmos. Chem. Phys., 21, 7293–7319, https://doi.org/10.5194/acp-21-7293-2021, 2021.

Clairotte, M., Adam, T. W., Zardini, A. A., Manfredi, U., Martini, G., Krasenbrink, A., Vicet, A., Tournié, E., and Astorga, C.: Effects of low temperature on the cold start gaseous emissions from light duty vehicles fuelled by ethanol-blended gasoline, Applied Energy, 102, 44–54, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.010, 2013.

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, 3843–3855, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.042, 2010.

Dominutti, P., Keita, S., Bahino, J., Colomb, A., Liousse, C., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Morris, E., Bouvier, L., Sauvage, S., and Borbon, A.: Anthropogenic VOCs in Abidjan, southern West Africa: from source quantification to atmospheric impacts, Atmos. Chem. Phys., 19, 11721–11741, https://doi.org/10.5194/acp-19-11721-2019, 2019.

Dominutti, P., Nogueira, T., Fornaro, A., and Borbon, A.: One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: Composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context, Science of The Total Environment, 738, 139790, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139790, 2020.

Dulac, F., Hamonou, E., Nabat, P., Sauvage, S., Ricaud, P., Solmon, F., Colette, A., Dayan, U., Desboeufs, K., Mallet, M., Monier, M., Afif, C., Alkama, R., and Ancona, C.: The mediterranean region under climate change - chapter 4: air quality and climate in the Mediterranean region, 60 pp., 2016.

Ehlers, C., Klemp, D., Rohrer, F., Mihelcic, D., Wegener, R., Kiendler-Scharr, A., and Wahner, A.: Twenty years of ambient observations of nitrogen oxides and specified hydrocarbons in air masses dominated by traffic emissions in Germany, Faraday Discuss., 189, 407–437, https://doi.org/10.1039/C5FD00180C, 2016.

EMEP: EMEP Status Report, 2020.

George, I. J., Hays, M. D., Herrington, J. S., Preston, W., Snow, R., Faircloth, J., George, B. J., Long, T., and Baldauf, R. W.: Effects of Cold Temperature and Ethanol Content on VOC Emissions from Light-Duty Gasoline Vehicles, Environ. Sci. Technol., 49, 13067–13074, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04102, 2015.

de Gouw, J. A.: Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002, J. Geophys. Res., 110, D16305, https://doi.org/10.1029/2004JD005623, 2005.

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., 18, 2009.

Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., Denier van der Gon, H., Frost, G. J., Heil, A., Kaiser, J. W., Kinne, S., Klimont, Z., Kloster, S., Lamarque, J.-F., Liousse, C., Masui, T., Meleux, F., Mieville, A., Ohara, T., Raut, J.-C., Riahi, K., Schultz, M. G., Smith, S. J., Thompson, A., van Aardenne, J., van der Werf, G. R., and van Vuuren, D. P.: Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales

during the 1980–2010 period, Climatic Change, 109, 163–190, https://doi.org/10.1007/s10584-011-0154-1, 2011.

Granier, C., Darras, S., Denier van der Gon, H., Doubalova, J., Elguindi, N., Galle, B., Gauss, M., Guevara, M., Jalkanen, J.-P., Kuenen, J., Liousse, C., Quack, B., Simpson, D., and Sindelarova, K.: The Copernicus Atmosphere Monitoring Service global and regional emissions (April 2019 version), https://doi.org/10.24380/D0BN-KX16, 2019.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, J. Geophys. Res., 100, 8873, https://doi.org/10.1029/94JD02950, 1995.

Kalabokas, P., Hjorth, J., Foret, G., Dufour, G., Eremenko, M., Siour, G., Cuesta, J., and Beekmann, M.: An investigation on the origin of regional springtime ozone episodes in the western Mediterranean, Atmos. Chem. Phys., 17, 3905–3928, https://doi.org/10.5194/acp-17-3905-2017, 2017.

Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., and van Vuuren, D. P.: Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, Atmos. Chem. Phys., 10, 7017–7039, https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010, 2010.

Lelieveld, J., Hadjinicolaou, P., Kostopoulou, E., Chenoweth, J., El Maayar, M., Giannakopoulos, C., Hannides, C., Lange, M. A., Tanarhte, M., Tyrlis, E., and Xoplaki, E.: Climate change and impacts in the Eastern Mediterranean and the Middle East, Climatic Change, 114, 667–687, https://doi.org/10.1007/s10584-012-0418-4, 2012.

Lelieveld, J., Hadjinicolaou, P., Kostopoulou, E., Giannakopoulos, C., Pozzer, A., Tanarhte, M., and Tyrlis, E.: Model projected heat extremes and air pollution in the eastern Mediterranean and Middle East in the twenty-first century, Reg Environ Change, 14, 1937–1949, https://doi.org/10.1007/s10113-013-0444-4, 2014.

Li, K., Li, J., Tong, S., Wang, W., Huang, R.-J., and Ge, M.: Characteristics of wintertime VOCs in suburban and urban Beijing: concentrations, emission ratios, and festival effects, Atmos. Chem. Phys., 19, 8021–8036, https://doi.org/10.5194/acp-19-8021-2019, 2019.

Ludykar, D., Westerholm, R., and Almen, J.: Cold start emissions at q22, y7 and y20ЊC ambient temperatures from a three-way catalyst žTWC/ car: regulated and unregulated exhaust components, 5, 1999.

Mareckova, K., Pinterits, M., Ulirch, B., Wankmueller, R., Bartmann, T., and Schindbacher, S.: Review of emission data reported under the LRTAP Convention Stage 1 and 2 review Status of gridded and LPS data, in: Inventory Review 2021, Umweltbundesamt GmbH, Vienna/Austria, 2021.

Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., and Zhou, B.: IPCC, 2021: Summary for policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working

Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2021.

McDonald, B. C., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., and Trainer, M.: Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions, Science, 359, 760–764, https://doi.org/10.1126/science.aaq0524, 2018.

Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G. E., Stevenson, D. S., Tarasova, O., Thouret, V., von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., and Williams, M. L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, Atmos. Chem. Phys., 15, 8889–8973, https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015, 2015.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Bonsang, B., Psiloglou, B. E., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Non-methane hydrocarbon variability in Athens during wintertime: the role of traffic and heating, Atmos. Chem. Phys., 18, 16139–16154, https://doi.org/10.5194/acp-18-16139-2018, 2018.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Sauvage, S., Gros, V., Locoge, N., Bonsang, B., Salameh, T., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Variability and sources of non-methane hydrocarbons at a Mediterranean urban atmosphere: The role of biomass burning and traffic emissions, Science of The Total Environment, 800, 149389, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149389, 2021.

Parrish, D. D., Kuster, W. C., Shao, M., Yokouchi, Y., Kondo, Y., Goldan, P. D., de Gouw, J. A., Koike, M., and Shirai, T.: Comparison of air pollutant emissions among mega-cities, Atmospheric Environment, 43, 6435–6441, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.024, 2009.

Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Léonardis, T., Brioude, J., Waked, A., and Locoge, N.: Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics, Environ. Chem., 12, 316–328, 2015.

Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., and Locoge, N.: Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives, Atmos. Chem. Phys., 14, 2016.

Salameh, T., Borbon, A., Afif, C., Sauvage, S., Leonardis, T., Gaimoz, C., and Locoge, N.: Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon: new observational constraints for VOC anthropogenic emission evaluation in the Middle East, Atmos. Chem. Phys., 17, 193–209, https://doi.org/10.5194/acp-17-193-2017, 2017.

Salameh, T., Sauvage, S., Locoge, N., Gauduin, J., Perrussel, O., and Borbon, A.: Spatial and temporal variability of BTEX in Paris megacity: Two-wheelers as a major driver, Atmospheric Environment: X, 1, 100003, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2018.100003, 2019.

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, 2430–2441, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, 2009.

von Schneidemesser, E., Monks, P. S., and Plass-Duelmer, C.: Global comparison of VOC and CO observations in urban areas, Atmospheric Environment, 44, 5053–5064, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.010, 2010.

Smith, S. J., Zhou, Y., Kyle, P., Wang, H., and Yu, H.: A Community Emissions Data System (CEDS): Emissions For CMIP6 and Beyond, 2015.

Swarthout, R. F., Russo, R. S., Zhou, Y., Hart, A. H., and Sive, B. C.: Volatile organic compound distributions during the NACHTT campaign at the Boulder Atmospheric Observatory: Influence of urban and natural gas sources: VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS DURING NACHTT, J. Geophys. Res. Atmos., 118, 10,614-10,637, https://doi.org/10.1002/jgrd.50722, 2013.

Tansey, K., Grégoire, J.-M., Defourny, P., Leigh, R., Pekel, J.-F., van Bogaert, E., and Bartholomé, E.: A new, global, multi-annual (2000–2007) burnt area product at 1 km resolution, Geophys. Res. Lett., 35, L01401, https://doi.org/10.1029/2007GL031567, 2008.

Thunis, P., Degraeuwe, B., Cuvelier, K., Guevara, M., Tarrason, L., and Clappier, A.: A novel approach to screen and compare emission inventories, Air Qual Atmos Health, 9, 325–333, https://doi.org/10.1007/s11869-016-0402-7, 2016.

Trombetti, M., Thunis, P., Bessagnet, B., Clappier, A., Couvidat, F., Guevara, M., Kuenen, J., and López-Aparicio, S.: Spatial inter-comparison of Top-down emission inventories in European urban areas, Atmospheric Environment, 173, 142–156, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.032, 2018.

Wang, M., Qin, W., Chen, W., Zhang, L., Zhang, Y., Zhang, X., and Xie, X.: Seasonal variability of VOCs in Nanjing, Yangtze River delta: Implications for emission sources and photochemistry, Atmospheric Environment, 223, 117254, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117254, 2020.

Warneke, C., McKeen, S. A., de Gouw, J. A., 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: URBAN VOC EMISSION RATIOS, J. Geophys. Res., 112, https://doi.org/10.1029/2006JD007930, 2007.

2. Conclusion

Au cours de ce chapitre, les inventaires d'émission locaux, régionaux et globaux ont été évalués entre eux et avec les résultats de la campagne de mesure ayant eu lieu entre mars 2019 et août 2020. La comparaison a porté aussi bien sur les émissions absolues que relatives, à l'aide des ratios à l'émission, des COV selon ces inventaires.

Tout d'abord, la détermination des ratios d'émission suivant deux méthodes, la méthode LRF et celle de l'âge photochimique ont montré des résultats similaires pour la plupart des COV tout comme les ratios déterminés en été 2019 et été 2020 ont montré des résultats similaires. La comparaison de ces ratios avec ceux déterminés dans plusieurs villes dans le monde ont montré la grande variabilité qu'ont ces ratios dans le monde et la nécessité d'avoir un large panel de ces ratios représentatifs de toutes les différences observées dans le monde pour les inventaires d'émission globaux. Ces différences s'expliquent aussi bien par la météorologie du site avec une variabilité saisonnière des ratios d'émission plus ou moins marqués voire pas du tout marqué entre hiver et été que par le profil des sources anthropiques avec, par exemple, le cas de São Paulo et la grande proportion de véhicules roulant à l'éthanol dans cette ville.

Les estimations des inventaires en absolu ont montré de grandes différences entre ces inventaires d'émission avec par exemple l'inventaire local dont l'estimation des émissions en COV en 2019 est le triple de celle de l'inventaire EMEP. Ces estimations sont en revanche bien plus proches entre les différents inventaires en s'intéressant plus particulièrement à l'estimation des émissions en COV dues au trafic routier. Dans ce cas, seul l'inventaire d'émission global CEDS présente des résultats significativement différents des autres inventaires en raison de l'absence des émissions fugitives dans la version de cet inventaire utilisée dans cette étude. En comparant avec les résultats obtenus au cours de la campagne de mesure les observations sont similaires avec une différence importante des estimations des émissions globales en COV mais des résultats similaires concernant l'estimation des émissions en COV dues au trafic routier. Cependant, il est important de considérer ici que les COVO n'ont pas été mesurés au cours de la campagne de mesure. De ce fait, les estimations faites à l'aide des résultats de la campagne de mesure sont sous-estimées.

La comparaison relative des estimations des inventaires d'émission globaux CAMS et CEDS a montré que les ratios d'émission des COV spéciés par ces inventaires étaient similaires à ceux déterminés au cours de la campagne de mesure pour 40 à 60 % d'entre eux uniquement

soulignant le besoin d'améliorer nos connaissances sur les émissions en COV afin d'améliorer les inventaires d'émission.

Enfin, la comparaison des empreintes chimiques du profil trafic routier du LEI avec celles des résultats PMF a montré une surestimation des alcanes et une sous-estimation des alcènes et des composés aromatiques. L'hypothèse qui s'ensuit est donc une surestimation par l'inventaire des émissions dues à l'évaporation de carburant liée au trafic routier et une sous-estimation des émissions dues à la combustion liée au trafic routier.

Suite à ces travaux, plusieurs perspectives de recherche apparaissent. Tout d'abord, ces travaux mettent en lumière la nécessité d'évaluer les inventaires à l'aide de mesures effectuées sur différents sites de mesure dans le monde. Les ratios à l''émission présentent de fortes variabilités dans le monde dues aux spécificités météorologiques et/ou anthropiques locales. De même, ces travaux ont mis en évidence la nécessité de comparer les inventaires d'émission sur leurs estimations absolues et relatives des émissions. Une bonne concordance entre les inventaires et les mesures sur les ratios d'émission ne veut pas dire une estimation correcte par les inventaires des émissions en COV. Enfin, lors de l'évaluation des inventaires d'émission concernant les COV, il est nécessaire d'avoir un large éventail de COV mesurés. A ce titre, il apparaît primordial de disposer de mesures en COVO en plus des mesures en HCNM pour évaluer les inventaires d'émission.

Conclusion générale

Les COV jouent un rôle important dans la pollution atmosphérique par leur participation à la photochimie troposphérique et la production de polluants secondaires tels que l'ozone (O_3) et les aérosols organiques secondaires (AOS). Leur surveillance est donc primordiale pour l'évaluation de la qualité de l'air. Cependant, la mesure des concentrations spéciées en COV reste sporadique aussi bien dans le temps que dans l'espace. Ce manque de connaissance est problématique dans une région comme le bassin Méditerranéen qui est considéré comme une zone géographique particulièrement soumise au réchauffement climatique (Lelieveld et al., 2014). C'est pourquoi les études portant sur les COV et leurs déterminants dans le bassin Méditerranéen ont été menées ces 10 dernières années sur différentes typologies de sites tels que : en zones urbaines (Istanbul en Turquie, Athènes en Grèce, Beyrouth au Liban) et en zones rurales (Cape Corse en France, station CAO (Cyprus Atmospheric Observation) à Chypre). Ces différentes études ont eu pour principal objectif d'améliorer nos connaissances sur l'origine et le devenir des COV dans cette région réceptacle de nombreuses émissions de polluants et au climat favorisant la formation de polluants secondaires. Cependant, aucune étude récente n'avait porté sur un site urbain de la partie ouest du bassin Méditerranéen depuis le projet ESCOMPTE à Marseille en 2001 (Coll et al., 2010). Cette partie du bassin connait pourtant une très forte activité anthropique et représente un axe économique important avec de grandes villes portuaires (Marseille, Barcelone) et des sites industriels parmi les plus grands d'Europe (étang de Berre, vallée du Pô). C'est pourquoi l'objectif de ces travaux était d'améliorer les connaissances sur les COV et plus particulièrement les hydrocarbures non méthaniques (HCNM) sur la zone urbaine de Marseille, depuis l'identification des sources majeures jusqu'à leur impact sur la pollution atmosphériques. Afin de répondre à cet objectif, ces travaux se sont orientés autour de 3 axes de recherche pour :

- (1) renseigner la composition en HCNM de l'atmosphère de Marseille sur une gamme de composés allant de 2 à 16 atomes de carbone ainsi que son évolution journalière et saisonnière.
- (2) déterminer les sources majoritaires des différents HCNM mesurés et leurs impacts respectifs sur la qualité de l'air.
- (3) évaluer les inventaires d'émissions locaux, régionaux et globaux indispensables aux modèles de qualité de l'air.

La démarche s'est appuyée sur une campagne de mesure de 18 mois menée sur le site Marseille – Longchamp, un site urbain de fond représentatif de l'aire urbaine de Marseille, de mars 2019 à août 2020 à l'aide de deux TD-GC-FID permettant la mesure horaire en continu de 70 HCNM.

Ces mesures sont venues compléter des mesures en polluants surveillés par AtmoSud tels que l'O_3, les NO_x, le SO_2, les particules ainsi que les paramètres météorologiques tels que la température, la vitesse et la direction du vent. Peu de pannes techniques ont eu lieu durant cette campagne permettant un taux de recouvrement de plus de 80 % de la campagne de mesure pour les deux appareils et l'obtention d'une base de données unique avec plus de 11 000 observations.

Les incertitudes de mesures basées sur les performances analytiques des deux appareils et le processus de validation des données ont été mis en œuvre selon les recommandations proposées par l'infrastructure de recherche européenne ACTRIS (Hoerger et al., 2015) pour garantir la qualité du jeu de données. Cette analyse a montré une belle concordance entre les deux instruments. Les incertitudes de 28 HCNM majoritaires varient de 15 % et 75 % pour le TD-GC-2FID C2 – C9 et de 4 % à 40 % pour le TD-GC-FID C6 – C16, les incertitudes les plus élevées correspondant aux composés aux concentrations mesurées les plus faibles et proches de la LD.

Après avoir évalué la qualité des données, l'analyse et l'exploitation de cette base de données ont permis de tirer plusieurs résultats par rapport aux objectifs, résumés ci-dessous.

(1) Renseigner la composition en HCNM de l'atmosphère de Marseille sur une gamme allant de 2 à 16 atomes de carbone ainsi que ses évolutions journalières et saisonnière

Une première analyse descriptive a ensuite été effectuée dans le chapitre 3. Elle a tout d'abord montré une variation saisonnière des concentrations en HCNM avec des concentrations plus élevées en hiver qu'en été dues d'une part, à la baisse de la température entrainant la baisse de la hauteur de la couche de mélange et donc une concentration des polluants et, d'autre part, une première hypothèse a été faite sur l'impact du chauffage domestique en période hivernale entrainant l'émission de certains HCNM supplémentaires tels que les alcanes légers, les alcènes, le benzène ou encore l'acétylène.

La comparaison avec d'autres villes du bassin Méditerranéen a montré que les concentrations en HCNM mesurées à Marseille étaient globalement plus faibles en lien avec une réglementation de la qualité de l'air plus stricte en Europe que dans d'autres régions du bassin Méditerranéen.

La suite de l'analyse descriptive a porté sur l'identification des sources à partir des profils journaliers et saisonniers de certaines espèces majeures tout en prenant en compte les conditions météorologiques et la photochimie.

Concernant les conditions météorologiques, les masses d'air sont moins polluées en journée sous des vents d'ouest sud-ouest et plus polluées la nuit sous des vents d'est nord-est en raison de plusieurs éléments : une baisse des températures durant la nuit entrainant une baisse de la hauteur de la couche de mélange, une brise de mer qui prédomine en journée avec les polluants arrivant à la station qui sont fraichement émis et enfin des vitesses de vent plus faibles sous brise de terre.

L'impact de la photochimie n'est pas observé sur les concentrations en HCNM mesurées car en journée, sous brise de mer, les polluants sont fraichement émis et sont donc peu impacté par la photochimie à leur arrivée à la station de mesure.

La température influe aussi bien indirectement que directement sur l'émission de certains HCNM. La température influe sur les concentrations gazeuses en COV-I via le partitionnement gaz/particule de ces composés qui est en partie lié à la température. La température est aussi liée au rayonnement solaire qui influe sur l'émission de composés tel que le limonène.

Une comparaison des concentrations mesurées en éthane avec celles mesurées dans 18 sites ruraux Européens entre juin 2012 et juin 2014 a mis également en évidence la présence d'un niveau de fond régional dans les concentrations mesurées présentant un minima de 1 ppb en période estivale et 2 ppb en période hivernale mais également de potentiels apports locaux en témoigne les fortes valeurs mesurées durant les premiers mois de la campagne de mesure (Debevec et al., 2021).

(2) Déterminer les sources majoritaires des différents HCNM mesurés et leurs impacts respectifs sur la qualité de l'air

Par la suite, une analyse statistique a été effectuée à l'aide du PMF sur chaque saison de la campagne de mesure et a été présentée en détail dans le chapitre 4. Il en résulte que huit sources différentes ont été identifiées au cours de la campagne.

Six sources sont présentes indépendamment des saisons mais avec des contributions variant entre les saisons : la combustion (12 – 20 %) ainsi que l'évaporation (10 – 30 %) issues du trafic routier, une source industrielle située à l'est de la station de mesure (3 – 5 %), une combinaison de sources locales et régionales pour des espèces à longues durée de vie (15 – 45 %), une autre

source industrielle liée à des procédés autres que la combustion et fortement émettrice en xylènes (4 – 7 %) ainsi qu'un facteur lié aux COV-I (8 – 12 %) potentiellement associé à des sources de combustion

Deux sources additionnelles présentant un comportement saisonnier ont été identifiées : La source chauffage domestique logiquement identifiée en période hivernale et la source biogénique en période estivale.

Sur les composés qui ont été étudiés, le trafic routier (combustion et évaporation) contribue à environ 40 % de la concentration totale en HCNM mesurée pour chaque saison faisant du trafic la source principale d'émission de HCNM à Marseille. Le facteur identifié comme une combinaison de sources locales et régionales contribue de 15 à 20 % des concentrations mesurées à l'exception de printemps 2020 où il contribue à 45 % des concentrations mesurées en HCNM. Enfin, le chauffage domestique, identifié en hiver, contribue fortement aux concentrations mesurées à la station de mesure avec une contribution d'environ 20 %.

L'étude des différentes sources identifiées a montré l'impact important du trafic routier sur le potentiel de formation d'O_3 en raison des émissions en alcènes inhérentes à cette source mais également au potentiel de formation d'AOS du fait des émissions en composés aromatiques. Certaines sources ayant une faible contribution aux concentrations totales mesurées en HCNM comme la source industrielle émettrice de xylènes peuvent avoir un impact important sur la formation d'AOS.

(3) Evaluer les inventaires d'émissions locaux, régionaux et globaux indispensables aux modèles de qualité de l'air

La base de données conséquente à disposition a ensuite été utilisée pour évaluer les inventaires d'émission locaux, régionaux et globaux sur l'aire de Marseille dans le chapitre 5. Pour ce faire, les ratios à l'émission des COV par rapport à l'acétylène ont été calculés suivant deux méthodes, distinctes. Les ratios obtenus étaient globalement similaires montrant la cohérence entre les méthodes. La comparaison avec les ratios obtenus dans d'autres villes dans le monde a montré une grande variabilité des résultats d'une ville à l'autre. Dans le cas de Marseille, les ratios d'émission étaient proches de ceux obtenus à Paris par Borbon et al., 2013. Aussi, la comparaison des ratios obtenus en été et en hiver a permis de mettre en évidence un impact saisonnier en lien avec la saisonnalité des sources.

L'évaluation a porté sur 5 inventaires différents, trois inventaires globaux (CAMS, CEDS et MACCity), un inventaire régional (EMEP) et l'inventaire local d'AtmoSud. La comparaison des émissions en COV totaux à Marseille a montré de fortes dispersions sur les différents résultats proposés par les inventaires avec une différence d'un facteur 3 entre le LEI et EMEP. En comparant avec les résultats issus du PMF, le PMF présente des émissions totales bien plus faibles que les inventaires. Ce résultat s'explique par le fait que les résultats issus du PMF se limitent aux HCNM et l'absence des COVO amène une sous-estimation des émissions totales annuelles en COV estimée.

En revanche, en se focalisant sur le trafic routier, les résultats sont très proches d'un inventaire à l'autre à l'exception de l'inventaire CEDS qui présente des résultats bien inférieurs en raison de l'absence de la partie évaporation de carburant dans les émissions du trafic routier dans la version utilisée de cet inventaire. Toujours sur le trafic routier, la comparaison des inventaires d'émission avec les résultats obtenus avec le PMF et les observations montre des résultats similaires.

La comparaison des ratios des inventaires CAMS et CEDS avec ceux obtenus au cours de la campagne montrent un impact saisonnier sur les résultats avec des ratios issus des inventaires plus proches de ceux mesurés en hiver qu'en été. Aussi, les résultats montrent que les émissions des composés comme l'acétylène issues de sources de combustion étaient globalement surestimées par les inventaires d'émission en été. Une hypothèse proposée est la surestimation d'une manière générale des émissions du secteur résidentiel par les inventaires. Le chauffage domestique est un acteur important des émissions du secteur résidentiel. Pourtant, les émissions de ce secteur restent élevées en période estivale selon ces inventaires et n'ont qu'une faible variabilité saisonnière et s'éloignent des observations effectuées à Marseille.

La comparaison des ratios des inventaires CAMS et CEDS sur les émissions dues au trafic routier avec ceux obtenus via les résultats du PMF montre que seulement 40 à 60 % des espèces comparées ont un ratio à l'émission équivalent à celui obtenu via les résultats du PMF à un facteur 2 près. Ces résultats montrent que de fortes incertitudes persistent dans les inventaires et aident à identifier les axes de progression à atteindre. Un exemple concerne les émissions en butanes fortement surestimées par l'inventaire CAMS.

Le dernier axe d'étude a porté sur la comparaison du profil de spéciation chimique utilisé par l'inventaire d'AtmoSud avec les résultats du PMF. Les résultats concernant le trafic routier montrent une surestimation des alcanes et une sous-estimation des aromatiques et des alcènes

par le LEI. Une hypothèse à cette observation est la surestimation de la part « évaporation de carburant » et une sous-estimation de la part « combustion de carburant » du trafic routier dans le LEI.

Impact du confinement dû au Covid-19 sur les concentrations en HCNM mesurées à Marseille en 2020

L'analyse des résultats obtenus au cours des chapitres 3 et 4 a permis de mettre clairement en évidence l'impact du confinement dû au Covid-19 sur les concentrations mesurées au printemps 2020. Tout d'abord, une légère baisse des concentrations en alcanes et en composés aromatiques comme le toluène est observée au printemps 2020. La question de l'impact du confinement a été plus précisément abordée à l'aide de l'analyse PMF en s'intéressant au trafic routier avec une contribution baissant de 40 % en moyenne à Marseille à seulement 25 % au printemps 2020. Une analyse météorologique a été effectuée afin d'identifier si les différences observées par rapport au printemps 2019 ne sont pas dues à des conditions météorologiques différentes. Cette analyse a montré que les conditions météorologiques étaient plutôt favorables à l'accumulation de polluants durant le confinement avec un temps sec et des masses d'air stagnantes par rapport à 2019. Ainsi, la baisse de la contribution du trafic routier peut être significativement associée au confinement.

Grâce à une base d'observations unique, ces travaux de thèse ont donc permis de déterminer la composition en HCNM représentative de l'atmosphère de Marseille, d'identifier les principales sources d'émission de ces HCNM et leurs impacts respectifs sur la qualité de l'air, et d'évaluer les inventaires d'émissions locaux, régionaux et globaux.

Perspectives

Plusieurs axes de perspective s'ouvrent suite à ces travaux de thèse. Tout d'abord, certaines sources d'HCNM restent mal renseignées et sont difficilement identifiables à la station de mesure de Marseille – Longchamp. C'est le cas du trafic maritime qui est important à Marseille. Il est nécessaire de pouvoir déterminer une empreinte chimique spécifique et d'identifier des marqueurs spécifiques pour évaluer cette contribution. Des travaux basés sur l'observation en champs proches combinée à des observations sur le site récepteur de Marseille – Longchamp pourraient permettre d'évaluer l'impact des émissions liée au trafic maritime. Ces travaux font l'objet de plusieurs projets en cours (comme par exemple CORTEA/PAREA, AQACIA/PIRATE et ANR SHIPAIR).

Des mesures en continu en COVO seraient également un plus afin d'identifier des sources de polluants qui n'ont pas été observées durant la campagne de 18 mois comme l'usage de solvant par exemple qui est pourtant dans les inventaires d'émissions un émetteur important de COV. Les COVO et plus précisément des produits d'oxydation spécifiques permettraient aussi d'observer et évaluer plus nettement certaines sources comme les émissions biogéniques. Les COVO sont également manquants pour une évaluation plus large des inventaires d'émission.

L'utilisation d'autres moyens d'observations déployés sur le site de mesure et ses environs permettrait aussi d'approfondir nos connaissances comme par exemple des données LIDAR qui informeraient sur la hauteur de couche limite ou le passage de panaches. La comparaison avec d'autres marqueurs tels que le CO_2, le CH_4 et la composition chimique des aérosols aiderait certainement à améliorer la compréhension des sources identifiées mais également à identifier des sources supplémentaires (comme le trafic maritime à l'aide de mesures de métaux en ligne comme le vanadium, le nickel ou encore le plomb).

Il serait également intéressant de tester des sorties de modèles sans et avec des inventaires revus après l'évaluation de ces derniers.

Enfin, les spécificités locales peuvent rendre, même dans le cas de sites urbains de fond, l'extrapolation des observations du site à l'échelle d'une ville différente d'un site à l'autre. Afin d'avoir une meilleure représentativité spatiale il est préférable d'avoir des données sur plusieurs sites à différentes typologies (sites industriels par exemple) dont les résultats pourront ensuite être comparés entre eux.

De même, il est important que ces mesures soient pluriannuelles afin de d'adresser la variabilité interannuelle des concentrations en COV ainsi que d'évaluer l'efficacité de mesure de réduction des émissions. Des évolutions quant à la surveillance des COV par AtmoSud sont en cours d'implémentation dans ce but.

Références bibliographiques

. Constable, JohN. V. H., Guenther, AleX. B., Schimel, D. S., and Monson, R. K.: Modelling changes in VOC emission in response to climate change in the continental United States: MODELLING CHANGES IN VOC EMISSION, Glob. Change Biol., 5, 791–806, https://doi.org/10.1046/j.1365-2486.1999.00273.x, 1999.

Abbasi, F., Pasalari, H., Delgado-Saborit, J. M., Rafiee, A., Abbasi, A., and Hoseini, M.: Characterization and risk assessment of BTEX in ambient air of a Middle Eastern City, Process Saf. Environ. Prot., 139, 98–105, https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.019, 2020.

Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J. A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A. S. H., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., and Locoge, N.: Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation, Atmospheric Chem. Phys., 14, 10439–10464, https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014, 2014a.

Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., Gouw, J. D., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., Perrier, S., Prévôt, A., Schneider, J., Siour, G., Zapf, P., and Locoge, N.: Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation, Atmos Chem Phys, 10439–10464, https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014, 2014b.

Akherati, A., Cappa, C. D., Kleeman, M. J., Docherty, K. S., Jimenez, J. L., Griffith, S. M., Dusanter, S., Stevens, P. S., and Jathar, S. H.: Simulating secondary organic aerosol in a regional air quality model using the statistical oxidation model – Part 3: Assessing the influence of semi-volatile and intermediate-volatility organic compounds and NO_{<i>x</i>}, Atmospheric Chem. Phys., 19, 4561–4594, https://doi.org/10.5194/acp-19-4561-2019, 2019.

Andreae, M. O. and Merlet, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning, Glob. Biogeochem. Cycles, 15, 955–966, https://doi.org/10.1029/2000GB001382, 2001.

World Health Organization: https://www.who.int/news/item/12-05-2016-air-pollution-levels-rising-in-many-of-the-world-s-poorest-cities, last access: 12 May 2016a.

World Health Organization: https://www.who.int/news/item/02-05-2018-9-out-of-10-people-worldwide-breathe-polluted-air-but-more-countries-are-taking-action, last access: 2 May 2018b.

CITEPA: https://www.citepa.org/fr/2020-covnm/, last access: 1 December 2020.

CIGALE: https://cigale.atmosud.org/visualisation.php, last access: 21 February 2022.

ECCAD: https://eccad3.sedoo.fr/, last access: 21 February 2022.

EMEP - Data viewer: https://www.ceip.at/data-viewer, last access: 21 February 2022.

Ara Begum, B., Kim, E., Jeong, C.-H., Lee, D.-W., and Hopke, P. K.: Evaluation of the potential source contribution function using the 2002 Quebec forest fire episode, Atmos. Environ., 39, 3719–3724, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.03.008, 2005.

Araizaga, A. E., Mancilla, Y., and Mendoza, A.: Volatile Organic Compound Emissions from Light-Duty Vehicles in Monterrey, Mexico: a Tunnel Study, Int J Env. Res, 7, 277–292, 2013.

Arndt, J., Sciare, J., Mallet, M., Roberts, G. C., Marchand, N., Sartelet, K., Sellegri, K., Dulac, F., Healy, R. M., and Wenger, J. C.: Sources and mixing state of summertime background aerosol in the north-western Mediterranean basin, Atmos Chem Phys, 28, 2017.

Aschmann, S.: Rate constants for the reactions of the NO3 radical with alkanes at 296 ± 2 K, Atmos. Environ., 29, 2311–2316, https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)00151-N, 1995.

Ashbaugh, L. L., Malm, W. C., and Sadeh, W. Z.: A residence time probability analysis of sulfur concentrations at grand canyon national park, Atmos. Environ., 19, 1263–1270, https://doi.org/10.1016/004-6981(85)90256-2, 1985.

Atkinson, R.: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, Chem. Rev., 86, 69–201, https://doi.org/10.1021/cr00071a004, 1986.

Atkinson, R.: Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of the NO3 Radical with Organic Compounds, J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 459–507, https://doi.org/10.1063/1.555887, 1991.

Atkinson, R.: Atmospheric chemistry of VOCs and NOV, Atmos. Environ., 39, 2000.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Chemistry of Gas-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Formation of Atmospheric Mutagens, Environ. Health Perspect., 102, 10, 1994.

Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, Chem. Rev., 103, 4605–4638, https://doi.org/10.1021/cr0206420, 2003.

Atkinson, R. and Aschmann, S. M.: Rate constants for the gas-phase reactions of the OH radical with a series of aromatic hydrocarbons at 296 ± 2 K: GAS-PHASE REACTIONS, Int. J. Chem. Kinet., 21, 355–365, https://doi.org/10.1002/kin.550210506, 1989.

Atkinson, R., Aschmann, S. M., Winer, A. M., and Pitts, J. N.: Rate constants for the gas-phase reactions of O3 with a series of carbonyls at 296 K, Int. J. Chem. Kinet., 13, 1133–1142, https://doi.org/10.1002/kin.550131104, 1981.

Atkinson, R., Plum, C. N., Carter, W. P. L., Winer, A. M., and Pitts, J. N.: Rate constants for the gas-phase reactions of nitrate radicals with a series of organics in air at 298 .+-. 1 K, J. Phys. Chem., 88, 1210–1215, https://doi.org/10.1021/j150650a039, 1984.

Atkinson, R., Arey, J., Zielinska, B., and Aschmann, S. M.: Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO3 radical-initiated reactions of naphthalene-d8, Fluoranthene-d10, and pyrene, Int. J. Chem. Kinet., 22, 999–1014, https://doi.org/10.1002/kin.550220910, 1990.

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr, J. A., and Troe, J.: Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement IV. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry, J. Phys. Chem. Ref. Data, 21, 1125–1568, https://doi.org/10.1063/1.555918, 1992.

AtmoSud: [COVID-19] Un mois après, bilan du confinement sur la qualité de l'air, , 23rd June, 3, 2020.

Badol, C., Locoge, N., and Galloo, J.-C.: Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions, Sci. Total Environ., 389, 429–440, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.09.002, 2008.

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, 8025–8034, https://doi.org/10.1021/es301691k, 2012.

Baker, A. K., Beyersdorf, A. J., Doezema, L. A., Katzenstein, A., Meinardi, S., Simpson, I. J., Blake, D. R., and Sherwood Rowland, F.: Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities, Atmos. Environ., 42, 170–182, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.007, 2008.

Baudic, A., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Sanchez, O., Sarda-Estève, R., Kalogridis, C., Petit, J.-E., Bonnaire, N., Baisnée, D., Favez, O., Albinet, A., Sciare, J., and Bonsang, B.: Seasonal variability and source apportionment of volatile organic compounds (VOCs) in the Paris megacity (France), Atmospheric Chem. Phys., 16, 11961–11989, https://doi.org/10.5194/acp-16-11961-2016, 2016.

Baumbach, G., Vogt, U., Hein, K. R. G., Oluwole, A. F., Ogunsola, O. J., Olaniyi, H. B., and Akeredolu, F. A.: Air pollution in a large tropical city with a high traffic density — results of measurements in Lagos, Nigeria, Sci. Total Environ., 169, 25–31, https://doi.org/10.1016/0048-9697(95)04629-F, 1995.

Berkemeier, T., Takeuchi, M., Eris, G., and Ng, N. L.: Kinetic modelling of formation and evaporation of SOA from NO₃ oxidation of pure and mixed monoterpenes, Aerosols/Laboratory Studies/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions), https://doi.org/10.5194/acp-2020-55, 2020.

Bilgili, L. and Celebi, U. B.: Emission Routing in Maritime Transportation, in: Energy, Transportation and Global Warming, edited by: Grammelis, P., Springer International Publishing, Cham, 837–849, https://doi.org/10.1007/978-3-319-30127-3_62, 2016.

Blipford, I. H.: A FACTOR ANALYSIS MODEL OF LARGE SCALE POLLUTION, 11, 1967.

Bloss, W. J., Evans, M. J., Lee, J. D., Sommariva, R., Heard, D. E., and Pilling, M. J.: The oxidative capacity of the troposphere: Coupling of field measurements of OH and a global chemistry transport model, Faraday Discuss., 130, 425, https://doi.org/10.1039/b419090d, 2005.

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J. C., and Guillermo, R.: An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, Atmos. Environ., 35, 3749–3760, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00170-4, 2001.

Borbon, A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Grand, N., Chevaillier, S., Colomb, A., Dolgorouky, C., Gros, V., Lopez, M., Sarda-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: VOC EMISSION RATIOS IN MODERN MEGACITIES, J. Geophys. Res. Atmospheres, 118, 2041–2057, https://doi.org/10.1002/jgrd.50059, 2013.

Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Kostenidou, E., Zarmpas, P., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Canonaco, F., Prévôt, A. S. H., Nenes, A., Pandis, S. N., and Mihalopoulos, N.: Processing of biomass-burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime, Atmospheric Chem. Phys., 14, 4793–4807, https://doi.org/10.5194/acp-14-4793-2014, 2014.

Bourtsoukidis, E., Ernle, L., Crowley, J. N., Lelieveld, J., Paris, J.-D., Pozzer, A., Walter, D., and Williams, J.: Non-methane hydrocarbon (C_2–C_8) sources and sinks around the Arabian Peninsula, Atmospheric Chem. Phys., 19, 7209–7232, https://doi.org/10.5194/acp-19-7209-2019, 2019.

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, Atmos. Environ., 82, 258–267, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.09.039, 2014.

Buzcu, B. and Fraser, M. P.: Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, Atmos. Environ., 40, 2385–2400, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.020, 2006.

Camredon, M. and Aumont, B.: Modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux Chemical modelling of ozone and gaseous oxidants, 10, 2007.

Camredon, M., Aumont, B., Lee-Taylor, J., and Madronich, S.: The SOA/VOC/NOx system: an explicit model of secondary organic aerosol formation, Atmos Chem Phys, 12, 2007.

Carter, W. P. L.: Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds, Air Waste, 44, 881–899, https://doi.org/10.1080/1073161X.1994.10467290, 1994.

Chan, A. W. H., Chan, M. N., Surratt, J. D., Chhabra, P. S., Loza, C. L., Crounse, J. D., Yee, L. D., Flagan, R. C., Wennberg, P. O., and Seinfeld, J. H.: Role of aldehyde chemistry and NO_x concentrations in secondary organic aerosol formation, Atmospheric Chem. Phys., 10, 7169–7188, https://doi.org/10.5194/acp-10-7169-2010, 2010.

Chazeau, B., Temime-Roussel, B., Gille, G., Mesbah, B., D'Anna, B., Wortham, H., and Marchand, N.: Measurement report: Fourteen months of real-time characterisation of the submicronic aerosol and its atmospheric dynamics at the Marseille–Longchamp supersite, Atmospheric Chem. Phys., 21, 7293–7319, https://doi.org/10.5194/acp-21-7293-2021, 2021.

Cholakian, A., Beekmann, M., Colette, A., Coll, I., Siour, G., Sciare, J., Marchand, N., Couvidat, F., Pey, J., Gros, V., Sauvage, S., Michoud, V., Sellegri, K., Colomb, A., Sartelet, K., Langley DeWitt, H., Elser, M., Prévot, A. S. H., Szidat, S., and Dulac, F.: Simulation of fine organic aerosols in the western Mediterranean area during the ChArMEx 2013 summer campaign, Atmospheric Chem. Phys., 18, 7287–7312, https://doi.org/10.5194/acp-18-7287-2018, 2018.

Chrit, M., Sartelet, K., Sciare, J., Pey, J., Nicolas, J. B., Marchand, N., Freney, E., Sellegri, K., Beekmann, M., and Dulac, F.: Aerosol sources in the western Mediterranean during summertime: a model-based approach, Atmospheric Chem. Phys., 18, 9631–9659, https://doi.org/10.5194/acp-18-9631-2018, 2018.

Claeys, M., Roberts, G., Mallet, M., Arndt, J., Sellegri, K., Sciare, J., Wenger, J., and Sauvage, B.: Optical, physical and chemical properties of aerosols transported to a coastal site in the western Mediterranean: a focus on primary marine aerosols, Atmospheric Chem. Phys., 17, 7891–7915, https://doi.org/10.5194/acp-17-7891-2017, 2017.

Clairotte, M., Adam, T. W., Zardini, A. A., Manfredi, U., Martini, G., Krasenbrink, A., Vicet, A., Tournié, E., and Astorga, C.: Effects of low temperature on the cold start gaseous emissions from light duty vehicles fuelled by ethanol-blended gasoline, Appl. Energy, 102, 44–54, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.010, 2013a.

Clairotte, M., Adam, T. W., Zardini, A. A., Manfredi, U., Martini, G., Krasenbrink, A., Vicet, A., Tournié, E., and Astorga, C.: Effects of low temperature on the cold start gaseous emissions from light duty vehicles fuelled by ethanol-blended gasoline, Appl. Energy, 102, 44–54, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.010, 2013b.

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, Atmos. Environ., 44, 3843–3855, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.05.042, 2010.

Collins, W. J., Sitch, S., and Boucher, O.: How vegetation impacts affect climate metrics for ozone precursors, J. Geophys. Res., 115, D23308, https://doi.org/10.1029/2010JD014187, 2010.

Corbett, J. J., Fischbeck, P. S., and Pandis, S. N.: Global nitrogen and sulfur inventories for oceangoing ships, J. Geophys. Res. Atmospheres, 104, 3457–3470, https://doi.org/10.1029/1998JD100040, 1999.

Cros, B., Durand, P., Cachier, H., Drobinski, Ph., Fréjafon, E., Kottmeier, C., Perros, P. E., Peuch, V.-H., Ponche, J.-L., Robin, D., Saïd, F., Toupance, G., and Wortham, H.: The ESCOMPTE program: an overview, Atmospheric Res., 69, 241–279, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2003.05.001, 2004.

Crutzen, P. J. and Fishman, J.: Average concentrations of OH in the troposphere, and the budgets of CH 4, CO, H 2 and CH 3CCl 3, Geophys. Res. Lett., 4, 321–324, https://doi.org/10.1029/GL004i008p00321, 1977.

Crutzen, P. J. and Zimmermann, P. H.: The changing photochemistry of the troposphere, Tellus A, 43, 136–151, https://doi.org/10.1034/j.1600-0870.1991.00012.x, 1991.

Day, D. A., Fry, J. L., Kang, H. G., Krechmer, J. E., Ayres, B. R., Keehan, N. I., Thompson, S. L., Hu, W., Campuzano-Jost, P., Schroder, J. C., Stark, H., DeVault, M. P., Ziemann, P. J., Zarzana, K. J., Wild, R. J., Dubè, W. P., Brown, S. S., and Jimenez, J. L.: Secondary Organic Aerosol Mass Yields from NO3 Oxidation of α-Pinene and Δ-Carene: Effect of RO2 Radical Fate, J. Phys. Chem. A, 126, 7309–7330, https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c04419, 2022.

Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sellegri, K., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Esteve, R., Baisnée, D., Bonsang,

B., Savvides, C., Vrekoussis, M., and Locoge, N.: Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an eastern Mediterranean background site, Atmospheric Chem. Phys., 18, 14297–14325, https://doi.org/10.5194/acp-18-14297-2018, 2018.

Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Salameh, T., Sciare, J., Dulac, F., and Locoge, N.: Seasonal variation and origins of volatile organic compounds observed during 2 years at a western Mediterranean remote background site (Ersa, Cape Corsica), Atmospheric Chem. Phys., 21, 1449–1484, https://doi.org/10.5194/acp-21-1449-2021, 2021.

Delft, C.: Study on methods and considerations for the determination of greenhouse gas emission reduction targets for international shipping, 2019.

Denjean, C., Cassola, F., Mazzino, A., Triquet, S., Chevaillier, S., Grand, N., Bourrianne, T., Momboisse, G., Sellegri, K., Schwarzenbock, A., Freney, E., Mallet, M., and Formenti, P.: Size distribution and optical properties of mineral dust aerosols transported in the western Mediterranean, Atmospheric Chem. Phys., 16, 1081–1104, https://doi.org/10.5194/acp-16-1081-2016, 2016.

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M., and Pilling, M. J.: Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, Atmos. Environ., 32, 2429–2441, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00053-3, 1998.

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Passant, N. R., and Pilling, M. J.: Reactivity-based strategies for photochemical ozone control in Europe, Environ. Sci. Policy, 10, 445–453, https://doi.org/10.1016/j.envsci.2007.01.005, 2007.

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Utembe, S. R., Shallcross, D. E., Murrells, T. P., and Passant, N. R.: Secondary organic aerosol formation from a large number of reactive man-made organic compounds, Sci. Total Environ., 408, 3374–3381, https://doi.org/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, 983–990, https://doi.org/10.1039/C0EM00354A, 2011.

DeVault, M. P., Ziola, A. C., and Ziemann, P. J.: Products and Mechanisms of Secondary Organic Aerosol Formation from the NO3 Radical-Initiated Oxidation of Cyclic and Acyclic Monoterpenes, ACS Earth Space Chem., 6, 2076–2092, https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00130, 2022.

Dietz, W. A.: Response Factors for Gas Chromatographic Analyses, J. Chromatogr. Sci., 5, 68–71, https://doi.org/10.1093/chromsci/5.2.68, 1967.

Dominutti, P., Keita, S., Bahino, J., Colomb, A., Liousse, C., Yoboué, V., Galy-Lacaux, C., Morris, E., Bouvier, L., Sauvage, S., and Borbon, A.: Anthropogenic VOCs in Abidjan, southern West Africa: from source quantification to atmospheric impacts, Atmospheric Chem. Phys., 19, 11721–11741, https://doi.org/10.5194/acp-19-11721-2019, 2019.

Dominutti, P., Nogueira, T., Fornaro, A., and Borbon, A.: One decade of VOCs measurements in São Paulo megacity: Composition, variability, and emission evaluation in a biofuel usage context, Sci. Total Environ., 738, 139790, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139790, 2020.

Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N., and Robinson, A. L.: A two-dimensional volatility basis set – Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution, Atmospheric Chem. Phys., 12, 615–634, https://doi.org/10.5194/acp-12-615-2012, 2012.

Draper, D. C., Myllys, N., Hyttinen, N., Møller, K. H., Kjaergaard, H. G., Fry, J. L., Smith, J. N., and Kurtén, T.: Formation of Highly Oxidized Molecules from NO3 Radical Initiated Oxidation of Δ-3-Carene: A Mechanistic Study, ACS Earth Space Chem., 3, 1460–1470, https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00143, 2019.

Drobinski, P., Saïd, F., Ancellet, G., Arteta, J., Augustin, P., Bastin, S., Brut, A., Caccia, J. L., Campistron, B., Cautenet, S., Colette, A., Coll, I., Corsmeier, U., Cros, B., Dabas, A., Delbarre, H., Dufour, A., Durand, P., Guénard, V., Hasel, M., Kalthoff, N., Kottmeier, C., Lasry, F., Lemonsu, A., Lohou, F., Masson, V., Menut, L., Moppert, C., Peuch, V. H., Puygrenier, V., Reitebuch, O., and Vautard, R.: Regional transport and dilution during high-pollution episodes in southern France: Summary of findings from the Field Experiment to Constraint Models of Atmospheric Pollution and Emissions Transport (ESCOMPTE): POLLUTION TRANSPORT AND DILUTION IN SOUTHERN FRANCE, J. Geophys. Res. Atmospheres, 112, n/a-n/a, https://doi.org/10.1029/2006JD007494, 2007.

Drozd, G. T., Zhao, Y., Saliba, G., Frodin, B., Maddox, C., Oliver Chang, M.-C., Maldonado, H., Sardar, S., Weber, R. J., Robinson, A. L., and Goldstein, A. H.: Detailed Speciation of Intermediate Volatility and Semivolatile Organic Compound Emissions from Gasoline Vehicles: Effects of Cold-Starts and Implications for Secondary Organic Aerosol Formation, Environ. Sci. Technol., 53, 1706–1714, https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05600, 2019.

Drozd, G. T., Weber, R. J., and Goldstein, A. H.: Highly Resolved Composition during Diesel Evaporation with Modeled Ozone and Secondary Aerosol Formation: Insights into Pollutant Formation from Evaporative Intermediate Volatility Organic Compound Sources, Environ. Sci. Technol., 55, 5742–5751, https://doi.org/10.1021/acs.est.0c08832, 2021.

Dulac, F., Hamonou, E., Nabat, P., Sauvage, S., Ricaud, P., Solmon, F., Colette, A., Dayan, U., Desboeufs, K., Mallet, M., Monier, M., Afif, C., Alkama, R., and Ancona, C.: The mediterranean region under climate change - chapter 4: air quality and climate in the Mediterranean region, 60 pp., 2016.

Eddingsaas, N. C., Loza, C. L., Yee, L. D., Seinfeld, J. H., and Wennberg, P. O.: α-pinene photooxidation under controlled chemical conditions – Part 1: Gas-phase composition in low- and high-NO_x environments, Atmospheric Chem. Phys., 12, 6489–6504, https://doi.org/10.5194/acp-12-6489-2012, 2012.

Ehhalt, D. H.: On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere, Sci. Total Environ., 143, 1–15, https://doi.org/10.1016/0048-9697(94)90529-0, 1994.

Ehhalt, D. H.: Photooxidation of trace gases in the troposphere Plenary Lecture, Phys. Chem. Chem. Phys., 1, 5401–5408, https://doi.org/10.1039/a905097c, 1999.

Ehlers, C., Klemp, D., Rohrer, F., Mihelcic, D., Wegener, R., Kiendler-Scharr, A., and Wahner, A.: Twenty years of ambient observations of nitrogen oxides and specified hydrocarbons in air masses dominated by traffic emissions in Germany, Faraday Discuss., 189, 407–437, https://doi.org/10.1039/C5FD00180C, 2016.

EMEP: EMEP Status Report, 2020.

Fan, Q., Zhang, Y., Ma, W., Ma, H., Feng, J., Yu, Q., Yang, X., Ng, S. K. W., Fu, Q., and Chen, L.: Spatial and Seasonal Dynamics of Ship Emissions over the Yangtze River Delta and East China Sea and Their Potential Environmental Influence, Environ. Sci. Technol., 50, 1322–1329, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03965, 2016.

Filella, I. and Peñuelas, J.: Daily, weekly, and seasonal time courses of VOC concentrations in a semi-urban area near Barcelona, Atmos. Environ., 40, 7752–7769, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.002, 2006.

Fitzky, A. C., Sandén, H., Karl, T., Fares, S., Calfapietra, C., Grote, R., Saunier, A., and Rewald, B.: The Interplay Between Ozone and Urban Vegetation—BVOC Emissions, Ozone Deposition, and Tree Ecophysiology, Front. For. Glob. Change, 2, 50, https://doi.org/10.3389/ffgc.2019.00050, 2019.

Fonseca, N., Casanova, J., and Valdés, M.: Influence of the stop/start system on CO2 emissions of a diesel vehicle in urban traffic, Transp. Res. Part Transp. Environ., 16, 194–200, https://doi.org/10.1016/j.trd.2010.10.001, 2011.

Fonseca, N., Casanova, J., and Espinosa, F.: Influence of Driving Style on Fuel Consumption and Emissions in Diesel- Powered Passenger Car, POSTER Sess., 6, n.d.

Fontelle, J.-P.: Méthodes de quantification des émissions dans l'air, 21, 2005.

Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T., and Rasmussen, R. A.: Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 4. C_2 −C_{36} Non-Aromatic Hydrocarbons, Environ. Sci. Technol., 31, 2356–2367, https://doi.org/10.1021/es960980g, 1997.

Friedlander, S. K.: Chemical element balances and identification of air pollution sources, Environ. Sci. Technol., 7, 235–240, https://doi.org/10.1021/es60075a005, 1973.

Gaimoz, C., Sauvage, S., Gros, V., Herrmann, F., Williams, J., Locoge, N., Perrussel, O., Bonsang, B., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., and Sciare, J.: Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007. Part II: source apportionment using positive matrix factorisation, Environ. Chem., 8, 91–103, 2011.

George, I. J., Hays, M. D., Herrington, J. S., Preston, W., Snow, R., Faircloth, J., George, B. J., Long, T., and Baldauf, R. W.: Effects of Cold Temperature and Ethanol Content on VOC Emissions from Light-Duty Gasoline Vehicles, Environ. Sci. Technol., 49, 13067–13074, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04102, 2015a.

George, I. J., Hays, M. D., Herrington, J. S., Preston, W., Snow, R., Faircloth, J., George, B. J., Long, T., and Baldauf, R. W.: Effects of Cold Temperature and Ethanol Content on VOC Emissions from Light-Duty Gasoline Vehicles, Environ. Sci. Technol., 49, 13067–13074, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04102, 2015b.

de Gouw, J. A.: Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002, J. Geophys. Res., 110, D16305, https://doi.org/10.1029/2004JD005623, 2005.

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, 18, 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., Le Henaff, M., 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, 1295–1299, https://doi.org/10.1126/science.1200320, 2011.

Granier, C., Bessagnet, B., Bond, T., D'Angiola, A., Denier van der Gon, H., Frost, G. J., Heil, A., Kaiser, J. W., Kinne, S., Klimont, Z., Kloster, S., Lamarque, J.-F., Liousse, C., Masui, T., Meleux, F., Mieville, A., Ohara, T., Raut, J.-C., Riahi, K., Schultz, M. G., Smith, S. J., Thompson, A., van Aardenne, J., van der Werf, G. R., and van Vuuren, D. P.: Evolution of anthropogenic and biomass burning emissions of air pollutants at global and regional scales during the 1980–2010 period, Clim. Change, 109, 163–190, https://doi.org/10.1007/s10584-011-0154-1, 2011.

Granier, C., Darras, S., Denier van der Gon, H., Doubalova, J., Elguindi, N., Galle, B., Gauss, M., Guevara, M., Jalkanen, J.-P., Kuenen, J., Liousse, C., Quack, B., Simpson, D., and Sindelarova, K.: The Copernicus Atmosphere Monitoring Service global and regional emissions (April 2019 version), https://doi.org/10.24380/D0BN-KX16, 2019.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, J. Geophys. Res., 100, 8873, https://doi.org/10.1029/94JD02950, 1995a.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., Mckay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, J. Geophys. Res., 100, 8873, https://doi.org/10.1029/94JD02950, 1995b.

Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., and Wang, X.: The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, Geosci. Model Dev., 5, 1471–1492, https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012, 2012a.

Guenther, A. B., Jiang, X., Heald, C. L., Sakulyanontvittaya, T., Duhl, T., Emmons, L. K., and Wang, X.: The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions, Geosci. Model Dev., 5, 1471–1492, https://doi.org/10.5194/gmd-5-1471-2012, 2012b.

Guivarc'h, A., Thieleke, R., Leopold, A., Delmas, V., Lameloise, P., Renaudot, C., Pellier, S., Vuillot, B., Fromage, A., Personnaz, M.-B., Vigier, N., Kleinpeter, J., Bouvier, F., Lavrilleux, L., Ducroz, F., Della-Massa, J.-P., Meybeck, M., Robin, D., Mathe, F., Houdret, J.-L., Coddeville, P., Carrie, L., and Perrin, H.: Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air, 2002.

Haddad, I. E., Marchand, N., Wortham, H., Piot, C., Besombes, J.-L., Cozic, J., Chauvel, C., Armengaud, A., Robin, D., and Jaffrezo, J.-L.: Primary sources of PM2.5 organic aerosol in an industrial Mediterranean city, Marseille, Atmos Chem Phys, 21, 2011.

Harris, G. W., Carter, W. P. L., Winer, A. M., Pitts, J. N., Platt, Ulrich., and Perner, Dieter.: Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for predictions of ozone-precursor relationships, Environ. Sci. Technol., 16, 414–419, https://doi.org/10.1021/es00101a009, 1982.

Hasanen, E., Karlsson, V., Leppamaki, E., and Juhala, M.: Short communication - Benzene, toluene and xylene concentrations in car exhausts and in city air, Atmos. Environ., 15, 1755–1757, 1981.

Hatch, L. E., Rivas-Ubach, A., Jen, C. N., Lipton, M., Goldstein, A. H., and Barsanti, K. C.: Measurements of I/SVOCs in biomass-burning smoke using solid-phase extraction disks and two-dimensional gas chromatography, Atmospheric Chem. Phys., 18, 17801–17817, https://doi.org/10.5194/acp-18-17801-2018, 2018.

Hoerger, C. C., Claude, A., Plass-Duelmer, C., Reimann, S., Eckart, E., Steinbrecher, R., Aalto, J., Arduini, J., Bonnaire, N., Cape, J. N., Colomb, A., Connolly, R., Diskova, J., Dumitrean, P., Ehlers, C., Gros, V., Hakola, H., Hill, M., Hopkins, J. R., Jäger, J., Junek, R., Kajos, M. K., Klemp, D., Leuchner, M., Lewis, A. C., Locoge, N., Maione, M., Martin, D., Michl, K., Nemitz, E., O'Doherty, S., Pérez Ballesta, P., Ruuskanen, T. M., Sauvage, S., Schmidbauer, N., Spain, T. G., Straube, E., Vana, M., Vollmer, M. K., Wegener, R., and Wenger, A.: ACTRIS non-methane hydrocarbon intercomparison experiment in Europe to support WMO GAW and EMEP observation networks, Atmospheric Meas. Tech., 8, 2715–2736, https://doi.org/10.5194/amt-8-2715-2015, 2015.

Hopke, P. K.: A GUIDE TO POSITIVE MATRIX FACTORIZATION, 16, 2000.

Hopke, P. K.: Recent developments in receptor modeling, J. Chemom., 17, 255–265, https://doi.org/10.1002/cem.796, 2003.

Hopkins, J. R., Jones, C. E., and Lewis, A. C.: A dual channel gas chromatograph for atmospheric analysis of volatile organic compounds including oxygenated and monoterpene compounds, J. Environ. Monit., 13, 2268–2276, https://doi.org/10.1039/C1EM10050E, 2011.

Huang, J., Hartmann, H., Hellén, H., Wisthaler, A., Perreca, E., Weinhold, A., Rücker, A., van Dam, N. M., Gershenzon, J., Trumbore, S., and Behrendt, T.: New Perspectives on CO2, Temperature, and Light Effects on BVOC Emissions Using Online Measurements by PTR-MS and Cavity Ring-Down Spectroscopy, Environ. Sci. Technol., 52, 13811–13823, https://doi.org/10.1021/acs.est.8b01435, 2018a.

Huang, L., Wen, Y., Geng, X., Zhou, C., and Xiao, C.: Integrating multi-source maritime information to estimate ship exhaust emissions under wind, wave and current conditions,

Transp. Res. Part Transp. Environ., 59, 148–159, https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.12.012, 2018b.

Huang, L., Wang, Q., Wang, Y., Emery, C., Zhu, A., Zhu, Y., Yin, S., Yarwood, G., Zhang, K., and Li, L.: Simulation of secondary organic aerosol over the Yangtze River Delta region: The impacts from the emissions of intermediate volatility organic compounds and the SOA modeling framework, Atmos. Environ., 246, 118079, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118079, 2021.

Im, U. and Kanakidou, M.: Impacts of East Mediterranean megacity emissions on air quality, Atmospheric Chem. Phys., 12, 6335–6355, https://doi.org/10.5194/acp-12-6335-2012, 2012.

Jansa, A., Homar, V., Romero, R., Alonso, S., Guijarro, J. A., and Ramis, C.: Extension of summer climatic conditions into spring in the Western Mediterranean area, Int. J. Climatol., 37, 1938–1950, https://doi.org/10.1002/joc.4824, 2017.

Jathar, S. H., Gordon, T. D., Hennigan, C. J., Pye, H. O. T., Pouliot, G., Adams, P. J., Donahue, N. M., and Robinson, A. L.: Unspeciated organic emissions from combustion sources and their influence on the secondary organic aerosol budget in the United States, Proc. Natl. Acad. Sci., 111, 10473–10478, https://doi.org/10.1073/pnas.1323740111, 2014.

Jathar, S. H., Woody, M., Pye, H. O. T., Baker, K. R., and Robinson, A. L.: Chemical transport model simulations of organic aerosol in southern California: model evaluation and gasoline and diesel source contributions, Atmospheric Chem. Phys., 17, 4305–4318, https://doi.org/10.5194/acp-17-4305-2017, 2017.

Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Wallington, T. J.: Photochemical ozone creation potentials for volatile organic compounds: Rationalization and estimation, Atmos. Environ., 163, 128–137, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.05.024, 2017.

Jin, X., Fiore, A. M., and Geigert, M.: Using satellite observed formaldehyde (HCHO) and nitrogen dioxide (NO2) as an indicator of ozone sensitivity in a SIP, https://doi.org/10.7916/D8M34C7V, 2018.

Kalabokas, P., Hjorth, J., Foret, G., Dufour, G., Eremenko, M., Siour, G., Cuesta, J., and Beekmann, M.: An investigation on the origin of regional springtime ozone episodes in the western Mediterranean, Atmospheric Chem. Phys., 17, 3905–3928, https://doi.org/10.5194/acp-17-3905-2017, 2017.

Kalogridis, A.-C., Gros, V., Bonsang, B., Sarda-Esteve, R., Genard, A.-C., Boissard, C., Fernandez, C., Ormeño, E., Bonnaire, N., Baisnée, D., and Lathière, J.: Étude des composés organiques volatils biogéniques émis par une forêt méditerranéenne, La Météorologie, 8, 42, https://doi.org/10.4267/2042/59940, 2016.

Karl, M., Guenther, A., Köble, R., Leip, A., and Seufert, G.: A new European plant-specific emission inventory of biogenic volatile organic compounds for use in atmospheric transport models, Biogeosciences, 6, 67, https://doi.org/10.5194/bg-6-1059-2009, 2009, 2009.

Kaser, L., Peron, A., Graus, M., Striednig, M., Wohlfahrt, G., Juráň, S., and Karl, T.: Interannual Variability of BVOC Emissions in an Alpine City, Gases/Field Measurements/Troposphere/Chemistry (chemical composition and reactions), https://doi.org/10.5194/acp-2021-851, 2021.

Kelly, J. M., Doherty, R. M., O'Connor, F. M., and Mann, G. W.: The impact of biogenic, anthropogenic, and biomass burning volatile organic compound emissions on regional and seasonal variations in secondary organic aerosol, Atmospheric Chem. Phys., 18, 7393–7422, https://doi.org/10.5194/acp-18-7393-2018, 2018.

Khaniabadi, Y. O. and Sicard, P.: A 10-year assessment of ambient fine particles and related health endpoints in a large Mediterranean city, Chemosphere, 278, 130502, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130502, 2021.

Kroll, J. H. and Seinfeld, J. H.: Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, Atmos. Environ., 42, 3593–3624, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003, 2008.

Kroll, J. H., Ng, N. L., Murphy, S. M., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Secondary Organic Aerosol Formation from Isoprene Photooxidation, Environ. Sci. Technol., 40, 1869–1877, https://doi.org/10.1021/es0524301, 2006.

Krupa, S. V. and Manning, W. J.: Atmospheric ozone: Formation and effects on vegetation, Environ. Pollut., 50, 101–137, https://doi.org/10.1016/0269-7491(88)90187-X, 1988.

Lamarque, J.-F., Bond, T. C., Eyring, V., Granier, C., Heil, A., Klimont, Z., Lee, D., Liousse, C., Mieville, A., Owen, B., Schultz, M. G., Shindell, D., Smith, S. J., Stehfest, E., Van Aardenne, J., Cooper, O. R., Kainuma, M., Mahowald, N., McConnell, J. R., Naik, V., Riahi, K., and van Vuuren, D. P.: Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: methodology and application, Atmospheric Chem. Phys., 10, 7017–7039, https://doi.org/10.5194/acp-10-7017-2010, 2010.

Lange, M. A.: Impacts of Climate Change on the Eastern Mediterranean and the Middle East and North Africa Region and the Water–Energy Nexus, 22, 2019.

Languille, B., Gros, V., Petit, J.-E., Honoré, C., Baudic, A., Perrussel, O., Foret, G., Michoud, V., Truong, F., Bonnaire, N., Sarda-Estève, R., Delmotte, M., Feron, A., Maisonneuve, F., Gaimoz, C., Formenti, P., Kotthaus, S., Haeffelin, M., and Favez, O.: Wood burning: A major source of Volatile Organic Compounds during wintertime in the Paris region, Sci. Total Environ., 711, 135055, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135055, 2020a.

Languille, B., Gros, V., Petit, J.-E., Honoré, C., Baudic, A., Perrussel, O., Foret, G., Michoud, V., Truong, F., Bonnaire, N., Sarda-Estève, R., Delmotte, M., Feron, A., Maisonneuve, F., Gaimoz, C., Formenti, P., Kotthaus, S., Haeffelin, M., and Favez, O.: Wood burning: A major source of Volatile Organic Compounds during wintertime in the Paris region, Sci. Total Environ., 711, 135055, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135055, 2020b.

Lannuque, V., Couvidat, F., Camredon, M., Aumont, B., and Bessagnet, B.: Modeling organic aerosol over Europe in summer conditions with the VBS-GECKO parameterization: sensitivity to secondary organic compound properties and IVOC (intermediate-volatility organic compound) emissions, Atmospheric Chem. Phys., 20, 4905–4931, https://doi.org/10.5194/acp-20-4905-2020, 2020.

Lathiere, J., Hauglustaine, D. A., Friend, A. D., Noblet-Ducoudre, N. D., Viovy, N., and Folberth, G. A.: Impact of climate variability and land use changes on global biogenic volatile organic compound emissions, Atmos Chem Phys, 2006.

Lawrence, M. G. and Jockel, P.: What does the global mean OH concentration tell us?, Atmos Chem Phys, 13, 2001.

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, D17305, https://doi.org/10.1029/2006JD007050, 2006.

Lee, E., Chan, C. K., and Paatero, P.: Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, Atmos. Environ., 33, 3201–3212, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00113-2, 1999.

Lelieveld, J., Hadjinicolaou, P., Kostopoulou, E., Chenoweth, J., El Maayar, M., Giannakopoulos, C., Hannides, C., Lange, M. A., Tanarhte, M., Tyrlis, E., and Xoplaki, E.: Climate change and impacts in the Eastern Mediterranean and the Middle East, Clim. Change, 114, 667–687, https://doi.org/10.1007/s10584-012-0418-4, 2012.

Lelieveld, J., Hadjinicolaou, P., Kostopoulou, E., Giannakopoulos, C., Pozzer, A., Tanarhte, M., and Tyrlis, E.: Model projected heat extremes and air pollution in the eastern Mediterranean and Middle East in the twenty-first century, Reg. Environ. Change, 14, 1937–1949, https://doi.org/10.1007/s10113-013-0444-4, 2014.

Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D., and Pozzer, A.: The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale, Nature, 525, 367–371, https://doi.org/10.1038/nature15371, 2015.

Li, K., Li, J., Tong, S., Wang, W., Huang, R.-J., and Ge, M.: Characteristics of wintertime VOCs in suburban and urban Beijing: concentrations, emission ratios, and festival effects, Atmospheric Chem. Phys., 19, 8021–8036, https://doi.org/10.5194/acp-19-8021-2019, 2019.

Li, Q.: Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America, J. Geophys. Res., 107, 4166, https://doi.org/10.1029/2001JD001422, 2002.

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, 2328–2334, https://doi.org/10.1021/es803389s, 2009.

Lionello, P. and Scarascia, L.: The relation between climate change in the Mediterranean region and global warming, Reg. Environ. Change, 18, 1481–1493, https://doi.org/10.1007/s10113-018-1290-1, 2018.

Lionello, P. and Scarascia, L.: The relation of climate extremes with global warming in the Mediterranean region and its north versus south contrast, Reg. Environ. Change, 20, 31, https://doi.org/10.1007/s10113-020-01610-z, 2020.

Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R., Alpert, P., Artale, V., Li, L., Luterbacher, J., May, W., Trigo, R., Tsimplis, M., Ulbrich, U., and Xoplaki, E.: The Mediterranean climate: an overview of the main characteristics and issues, 2006.

Liu, J., D'Ambro, E. L., Lee, B. H., Schobesberger, S., Bell, D. M., Zaveri, R. A., Zelenyuk, A., Thornton, J. A., and Shilling, J. E.: Monoterpene Photooxidation in a Continuous-Flow Chamber: SOA Yields and Impacts of Oxidants, NO_x, and VOC Precursors, Environ. Sci. Technol., 56, 12066–12076, https://doi.org/10.1021/acs.est.2c02630, 2022.

Liu, S., Xing, J., Zhang, H., Ding, D., Zhang, F., Zhao, B., Sahu, S. K., and Wang, S.: Climate-driven trends of biogenic volatile organic compound emissions and their impacts on summertime ozone and secondary organic aerosol in China in the 2050s, Atmos. Environ., 218, 117020, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117020, 2019.

Lu, Q., Zhao, Y., and Robinson, A. L.: Comprehensive organic emission profiles for gasoline, diesel, and gas-turbine engines including intermediate and semi-volatile organic compound emissions, Atmospheric Chem. Phys., 18, 17637–17654, https://doi.org/10.5194/acp-18-17637-2018, 2018.

Lu, Q., Murphy, B. N., Qin, M., Adams, P. J., Zhao, Y., Pye, H. O. T., Efstathiou, C., Allen, C., and Robinson, A. L.: Simulation of organic aerosol formation during the CalNex study: updated mobile emissions and secondary organic aerosol parameterization for intermediate-volatility organic compounds, Atmospheric Chem. Phys., 20, 4313–4332, https://doi.org/10.5194/acp-20-4313-2020, 2020.

Ludykar, D., Westerholm, R., and Almen, J.: Cold start emissions at q22, y7 and y20ЊC ambient temperatures from a three-way catalyst žTWC/ car: regulated and unregulated exhaust components, 5, 1999a.

Ludykar, D., Westerholm, R., and Almen, J.: Cold start emissions at q22, y7 and y20ЊC ambient temperatures from a three-way catalyst žTWC/ car: regulated and unregulated exhaust components, 5, 1999b.

Lv, L., Zhang, T., Xiang, Y., Chai, W., and Liu, W.: Distribution and transport characteristics of fine particulate matter in beijing with mobile lidar measurements from 2015 to 2018, J. Environ. Sci., 115, 65–75, https://doi.org/10.1016/j.jes.2021.06.013, 2022.

Magazzino, C., Mele, M., and Schneider, N.: The relationship between air pollution and COVID-19-related deaths: An application to three French cities, Appl. Energy, 279, 115835, https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2020.115835, 2020.

Mallet, M. D., D'Anna, B., Même, A., Bove, M. C., Cassola, F., Pace, G., Desboeufs, K., Biagio, C. D., Doussin, J.-F., Maille, M., Massabò, D., Sciare, J., Zapf, P., di Sarra, A. G., and Formenti, P.: Summertime surface PM1 aerosol composition and size by source region at the Lampedusa island in the central Mediterranean Sea, Atmos Chem Phys, 20, 2019.

Mareckova, K., Pinterits, M., Ulirch, B., Wankmueller, R., Bartmann, T., and Schindbacher, S.: Review of emission data reported under the LRTAP Convention Stage 1 and 2 review Status of gridded and LPS data, in: Inventory Review 2021, Umweltbundesamt GmbH, Vienna/Austria, 2021.

Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, O., Yu, R., and Zhou, B.: IPCC, 2021: Summary for policymakers. In: Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, 2021.

McDonald, B. C., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M.,

Ryerson, T. B., and Trainer, M.: Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions, Science, 359, 760–764, https://doi.org/10.1126/science.aaq0524, 2018a.

McDonald, B. C., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., and Trainer, M.: Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions, Science, 359, 760–764, https://doi.org/10.1126/science.aaq0524, 2018b.

Médail, F. and Quézel, P.: Conséquences écologiques possibles des changements c1imatiques sur la flore et la végétation du bassin méditerranéen, 26, 2003.

Mermet, K., Sauvage, S., Dusanter, S., Salameh, T., Léonardis, T., Flaud, P.-M., Perraudin, É., Villenave, É., and Locoge, N.: Optimization of a gas chromatographic unit for measuring biogenic volatile organic compounds in ambient air, Atmospheric Meas. Tech., 12, 6153–6171, https://doi.org/10.5194/amt-12-6153-2019, 2019.

Mermet, K., Perraudin, E., Dusanter, S., Sauvage, S., Léonardis, T., Flaud, P.-M., Bsaibes, S., Kammer, J., Michoud, V., Gratien, A., Cirtog, M., Al Ajami, M., Truong, F., Batut, S., Hecquet, C., Doussin, J.-F., Schoemaecker, C., Gros, V., Locoge, N., and Villenave, E.: Atmospheric reactivity of biogenic volatile organic compounds in a maritime pine forest during the LANDEX episode 1 field campaign, Sci. Total Environ., 756, 144129, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144129, 2021.

Michoud, V., Sciare, J., Sauvage, S., Dusanter, S., Léonardis, T., Gros, V., Kalogridis, C., Zannoni, N., Féron, A., Petit, J.-E., Crenn, V., Baisnée, D., Sarda-Estève, R., Bonnaire, N., Marchand, N., DeWitt, H. L., Pey, J., Colomb, A., Gheusi, F., Szidat, S., Stavroulas, I., Borbon, A., and Locoge, N.: Organic carbon at a remote site of the western Mediterranean Basin: sources and chemistry during the ChArMEx SOP2 field experiment, Atmospheric Chem. Phys., 17, 8837–8865, https://doi.org/10.5194/acp-17-8837-2017, 2017.

Minguillón, M. C., Ripoll, A., Pérez, N., Prévôt, A. S. H., Canonaco, F., Querol, X., and Alastuey, A.: Chemical characterization of submicron regional background aerosols in the western Mediterranean using an Aerosol Chemical Speciation Monitor, Atmospheric Chem. Phys., 15, 6379–6391, https://doi.org/10.5194/acp-15-6379-2015, 2015.

Miyazaki, K., Bowman, K., Sekiya, T., Takigawa, M., Neu, J. L., Sudo, K., Osterman, G., and Eskes, H.: Global tropospheric ozone responses to reduced NOx emissions linked to the COVID-19 worldwide lockdowns, Sci. Adv., 15, 2021.

Monks, P. S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M. L., Akimoto, H., Amann, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, I., Blake, N., Blake, R. S., Carslaw, K., Cooper, O. R., Dentener, F., Fowler, D., Fragkou, E., Frost, G. J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewe, V., Guenther, A., Hansson, H. C., Henne, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I. S. A., Jenkin, M. E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M. G., Lee, J. D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J. J., O'Dowd, C. D., Palmer, P. I., Parrish, D. D., Petzold, A., Platt, U., Pöschl, U., Prévôt, A. S. H., Reeves, C. E., Reimann, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G. R., Vautard, R.,

Vestreng, V., Vlachokostas, Ch., and von Glasow, R.: Atmospheric composition change – global and regional air quality, Atmos. Environ., 43, 5268–5350, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021, 2009.

Monks, P. S., Archibald, A. T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., Fowler, D., Granier, C., Law, K. S., Mills, G. E., Stevenson, D. S., Tarasova, O., Thouret, V., von Schneidemesser, E., Sommariva, R., Wild, O., and Williams, M. L.: Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcer, Atmospheric Chem. Phys., 15, 8889–8973, https://doi.org/10.5194/acp-15-8889-2015, 2015.

Monson, R. K., Jaeger, C. H., Adams, W. W., Driggers, E. M., Silver, G. M., and Fall, R.: Relationships among Isoprene Emission Rate, Photosynthesis, and Isoprene Synthase Activity as Influenced by Temperature, Plant Physiol., 98, 1175–1180, https://doi.org/10.1104/pp.98.3.1175, 1992.

Mora, C., Dousset, B., Caldwell, I. R., Powell, F. E., Geronimo, R. C., Bielecki, C. R., Counsell, C. W. W., Dietrich, B. S., Johnston, E. T., Louis, L. V., Lucas, M. P., McKenzie, M. M., Shea, A. G., Tseng, H., Giambelluca, T. W., Leon, L. R., Hawkins, E., and Trauernicht, C.: Global risk of deadly heat, Nat. Clim. Change, 7, 501–506, https://doi.org/10.1038/nclimate3322, 2017.

Na, K., Kim, Y. P., Moon, I., and Moon, K.-C.: Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere, Chemosphere, 55, 585–594, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.01.010, 2004.

Nabat, P., Somot, S., Cassou, C., Mallet, M., Michou, M., Bouniol, D., Decharme, B., Drugé, T., Roehrig, R., and Saint-Martin, D.: Modulation of radiative aerosols effects by atmospheric circulation over the Euro-Mediterranean region, Atmos Chem Phys, 35, 2020.

Neeb, P. and Moortgat, G. K.: Formation of OH Radicals in the Gas-Phase Reaction of Propene, Isobutene, and Isoprene with O_3 : Yields and Mechanistic Implications, J. Phys. Chem. A, 103, 9003–9012, https://doi.org/10.1021/jp9903458, 1999.

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, Atmos. Environ., 42, 5291–5303, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.02.049, 2008.

Newbold, T., Oppenheimer, P., Etard, A., and Williams, J. J.: Tropical and Mediterranean biodiversity is disproportionately sensitive to land-use and climate change, Nat. Ecol. Evol., 4, 1630–1638, https://doi.org/10.1038/s41559-020-01303-0, 2020.

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 NOx level on secondary organic aerosol (SOA) formation from the photooxidation of terpenes, Atmos Chem Phys, 17, 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, 14, 2007b.

Norris, G., Duvall, R., Brown, S., and Bai, S.: Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 Fundamentals and User Guide, 136, n.d.

Nunes, R. A. O., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., and Sousa, S. I. V.: The activity-based methodology to assess ship emissions - A review, Environ. Pollut., 231, 87–103, https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.099, 2017.

Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H.: Gas/Particle Partitioning and Secondary Organic Aerosol Yields, 6, 1996.

Ohta, T.: Rate constants for the reactions of OH radicals with alkyl substituted olefins, Int. J. Chem. Kinet., 16, 879–886, https://doi.org/10.1002/kin.550160708, 1984.

Ots, R., Young, D. E., Vieno, M., Xu, L., Dunmore, R. E., Allan, J. D., Coe, H., Williams, L. R., Herndon, S. C., Ng, N. L., Hamilton, J. F., Bergström, R., Di Marco, C., Nemitz, E., Mackenzie, I. A., Kuenen, J. J. P., Green, D. C., Reis, S., and Heal, M. R.: Simulating secondary organic aerosol from missing diesel-related intermediate-volatility organic compound emissions during the Clean Air for London (ClearfLo) campaign, Atmospheric Chem. Phys., 16, 6453–6473, https://doi.org/10.5194/acp-16-6453-2016, 2016.

Paatero, P.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, Chemom. Intell. Lab. Syst., 37, 23–35, https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5, 1997.

Paatero, P.: The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n-Way Parallel Factor Analysis Model, J. Comput. Graph. Stat., 8, 854–888, https://doi.org/10.1080/10618600.1999.10474853, 1999.

Paatero, P. and Tapper, U.: Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, Environmetrics, 5, 111–126, https://doi.org/10.1002/env.3170050203, 1994.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Gros, V., Sauvage, S., Locoge, N., Bonsang, B., Psiloglou, B. E., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Non-methane hydrocarbon variability in Athens during wintertime: the role of traffic and heating, Atmospheric Chem. Phys., 18, 16139–16154, https://doi.org/10.5194/acp-18-16139-2018, 2018.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Sauvage, S., Gros, V., Locoge, N., Stavroulas, I., Bonsang, B., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Yearlong measurements of monoterpenes and isoprene in a Mediterranean city (Athens): Natural vs anthropogenic origin, Atmos. Environ., 243, 117803, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117803, 2020.

Panopoulou, A., Liakakou, E., Sauvage, S., Gros, V., Locoge, N., Bonsang, B., Salameh, T., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Variability and sources of non-methane hydrocarbons at a Mediterranean urban atmosphere: The role of biomass burning and traffic emissions, Sci. Total Environ., 800, 149389, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149389, 2021.

Parrish, D. D., Kuster, W. C., Shao, M., Yokouchi, Y., Kondo, Y., Goldan, P. D., de Gouw, J. A., Koike, M., and Shirai, T.: Comparison of air pollutant emissions among mega-cities, Atmos. Environ., 43, 6435–6441, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.06.024, 2009.

Pascal, L.: Air Pollution and Health: A European Information System : Situation à Marseille, Marseille, 2004.

Pascal, M., Pascal, L., Corso, M., Falq, Q., Ung, A., Olivier Chanel Declercq, C., and Medina, S.: Aphekom - Improving Knowledge and Communication for Decision Making on Air Pollution and Health in Europe - Local city report : Marseille, Marseille, 2008.

Passant, N. R.: Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, 289, 2002.

Pate, C. T., Atkinson, R., and Pitts, J. N.: The gas phase reaction of O3 with a series of aromatic hydrocarbons, J. Environ. Sci. Health Part Environ. Sci. Eng., 11, 1–10, https://doi.org/10.1080/10934527609385750, 1976.

Pereira, K. L., Dunmore, R., Whitehead, J., Alfarra, M. R., Allan, J. D., Alam, M. S., Harrison, R. M., McFiggans, G., and Hamilton, J. F.: Technical note: Use of an atmospheric simulation chamber to investigate the effect of different engine conditions on unregulated VOC-IVOC diesel exhaust emissions, Atmospheric Chem. Phys., 18, 11073–11096, https://doi.org/10.5194/acp-18-11073-2018, 2018.

Pérez, N., Pey, J., Reche, C., Cortés, J., Alastuey, A., and Querol, X.: Impact of harbour emissions on ambient PM10 and PM2.5 in Barcelona (Spain): Evidences of secondary aerosol formation within the urban area, Sci. Total Environ., 571, 237–250, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.025, 2016.

Petit, J.-E., Dupont, J.-C., Favez, O., Gros, V., Zhang, Y., Sciare, J., Simon, L., Truong, F., Bonnaire, N., Amodeo, T., Vautard, R., and Haeffelin, M.: Response of atmospheric composition to COVID-19 lockdown measures during spring in the Paris region (France), Atmospheric Chem. Phys., 21, 17167–17183, https://doi.org/10.5194/acp-21-17167-2021, 2021.

Pey, J., Pérez, N., Cortés, J., Alastuey, A., and Querol, X.: Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: Primary and aged contributions, Sci. Total Environ., 463–464, 497–507, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.06.061, 2013a.

Pey, J., Alastuey, A., and Querol, X.: PM10 and PM2.5 sources at an insular location in the western Mediterranean by using source apportionment techniques, Sci. Total Environ., 456–457, 267–277, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.084, 2013b.

Piccardo, M. T., Cipolla, M., Stella, A., Ceppi, M., Bruzzone, M., Izzotti, A., and Valerio, F.: Indoor pollution and burning practices in wood stove management, J. Air Waste Manag. Assoc., 64, 1309–1316, https://doi.org/10.1080/10962247.2014.943353, 2014.

Plass-Dülmer, C., Michl, K., Ruf, R., and Berresheim, H.: C2–C8 Hydrocarbon measurement and quality control procedures at the Global Atmosphere Watch Observatory Hohenpeissenberg, J. Chromatogr. A, 953, 175–197, https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00128-0, 2002.

Possanzini, M., Palo, V. D., and Cecinato, A.: Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air, Atmos. Environ., 36, 3195–3201, https://doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00192-9, 2002.

Qin, Y., Walk, T., Gary, R., Yao, X., and Elles, S.: C2–C10 nonmethane hydrocarbons measured in Dallas, USA—Seasonal trends and diurnal characteristics, Atmos. Environ., 41, 6018–6032, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.008, 2007.

Rappengluck, B., Apel, E., Bauerfeind, M., Bottenheim, J., Brickell, P., Cavolka, P., Cech, J., Gatti, L., Hakola, H., and Honzak, J.: The first VOC intercomparison exercise within the Global Atmosphere Watch (GAW), Atmos. Environ., 40, 7508–7527, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.016, 2006.

Rasulov, B., Hüve, K., Bichele, I., Laisk, A., and Niinemets, Ü.: Temperature Response of Isoprene Emission in Vivo Reflects a Combined Effect of Substrate Limitations and Isoprene Synthase Activity: A Kinetic Analysis, Plant Physiol., 154, 1558–1570, https://doi.org/10.1104/pp.110.162081, 2010.

Reimann, S., Wegener, R., Claude, A., and Sauvage, S.: Deliverable 3.17. Updated Measurement Guideline for NOx and VOCs, 103, 2018.

Renard, J.-B., Dulac, F., Durand, P., Bourgeois, Q., Denjean, C., Vignelles, D., Couté, B., Jeannot, M., Verdier, N., and Mallet, M.: In situ measurements of desert dust particles above the western Mediterranean Sea with the balloon-borne Light Optical Aerosol Counter/sizer (LOAC) during the ChArMEx campaign of summer 2013, Atmospheric Chem. Phys., 18, 3677–3699, https://doi.org/10.5194/acp-18-3677-2018, 2018.

Ricaud, P., Sič, B., El Amraoui, L., Attié, J.-L., Zbinden, R., Huszar, P., Szopa, S., Parmentier, J., Jaidan, N., Michou, M., Abida, R., Carminati, F., Hauglustaine, D., August, T., Warner, J., Imasu, R., Saitoh, N., and Peuch, V.-H.: Impact of the Asian monsoon anticyclone on the variability of mid-to-upper tropospheric methane above the Mediterranean Basin, Atmospheric Chem. Phys., 14, 11427–11446, https://doi.org/10.5194/acp-14-11427-2014, 2014.

Salameh, D., Pey, J., Bozzetti, C., El Haddad, I., Detournay, A., Sylvestre, A., Canonaco, F., Armengaud, A., Piga, D., Robin, D., Prevot, A. S. H., Jaffrezo, J.-L., Wortham, H., and Marchand, N.: Sources of PM2.5 at an urban-industrial Mediterranean city, Marseille (France): Application of the ME-2 solver to inorganic and organic markers, Atmospheric Res., 214, 263–274, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.08.005, 2018.

Salameh, T., Afif, C., Sauvage, S., Borbon, A., and Locoge, N.: Speciation of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from anthropogenic sources in Beirut, Lebanon, Environ. Sci. Pollut. Res., 21, 10867–10877, https://doi.org/10.1007/s11356-014-2978-5, 2014.

Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., Léonardis, T., Brioude, J., Waked, A., and Locoge, N.: Exploring the seasonal NMHC distribution in an urban area of the Middle East during ECOCEM campaigns: very high loadings dominated by local emissions and dynamics, Environ. Chem., 12, 316–328, 2015.

Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Borbon, A., and Locoge, N.: Source apportionment vs. emission inventories of non-methane hydrocarbons (NMHC) in an urban area of the Middle East: local and global perspectives, Atmos Chem Phys, 14, 2016.

Salameh, T., Borbon, A., Afif, C., Sauvage, S., Leonardis, T., Gaimoz, C., and Locoge, N.: Composition of gaseous organic carbon during ECOCEM in Beirut, Lebanon: new observational constraints for VOC anthropogenic emission evaluation in the Middle East, Atmospheric Chem. Phys., 17, 193–209, https://doi.org/10.5194/acp-17-193-2017, 2017.

Salameh, T., Sauvage, S., Locoge, N., Gauduin, J., Perrussel, O., and Borbon, A.: Spatial and temporal variability of BTEX in Paris megacity: Two-wheelers as a major driver, Atmospheric Environ. X, 1, 100003, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2018.100003, 2019.

Salvador, P., Alonso-Pérez, S., Pey, J., Artíñano, B., de Bustos, J. J., Alastuey, A., and Querol, X.: African dust outbreaks over the western Mediterranean Basin: 11-year characterization of atmospheric circulation patterns and dust source areas, Atmospheric Chem. Phys., 14, 6759–6775, https://doi.org/10.5194/acp-14-6759-2014, 2014.

Sánchez de la Campa, A. M., Salvador, P., Fernández-Camacho, R., Artiñano, B., Coz, E., Márquez, G., Sánchez-Rodas, D., and de la Rosa, J.: Characterization of biomass burning from olive grove areas: A major source of organic aerosol in PM 10 of Southwest Europe, Atmospheric Res., 199, 1–13, https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2017.07.032, 2018.

Sarles, L., Boullis, A., Fassotte, B., Lognay, G., Verhaeghe, A., Francis, F., and Verheggen, F. J.: Identification of walnut husk (Juglans regia L.) volatiles and the behavioural response of the invasive Walnut Husk Fly, Rhagoletis completa Cresson, Pest Manag. Sci., 73, 2100–2104, https://doi.org/10.1002/ps.4584, 2017.

Saunders, S. M., Jenkin, M. E., Derwent, R. G., and Pilling, M. J.: Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, Atmos Chem Phys, 20, 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, Atmos. Environ., 43, 2430–2441, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.001, 2009.

Sauvage, S., Gaimoz, C., Troussier, F., Gros, V., and Locoge, N.: Evaluation des contributions des différentes sources aux teneurs en composés organiques volatils en atmosphère urbaine par l'utilisation de deux modèles sources-réceoteur (PMF et CMB), Pollut. Atmos., 2010.

Scanlon, J. T. and Willis, D. E.: Calculation of Flame Ionization Detector Relative Response Factors Using the Effective Carbon Number Concept, J. Chromatogr. Sci., 23, 333–340, https://doi.org/10.1093/chromsci/23.8.333, 1985.

Schade, G. W., Goldstein, A. H., and Lamanna, M. S.: Are monoterpene emissions influenced by humidity?, Geophys. Res. Lett., 26, 2187–2190, https://doi.org/10.1029/1999GL900444, 1999.

Schembari, C., Bove, M. C., Cuccia, E., Cavalli, F., Hjorth, J., Massabò, D., Nava, S., Udisti, R., and Prati, P.: Source apportionment of PM10 in the Western Mediterranean based on observations from a cruise ship, Atmos. Environ., 98, 510–518, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.015, 2014.

von Schneidemesser, E., Monks, P. S., and Plass-Duelmer, C.: Global comparison of VOC and CO observations in urban areas, Atmos. Environ., 44, 5053–5064, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.010, 2010.

Sharkey, T. D. and Loreto, F.: Water stress, temperature, and light effects on the capacity for isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves, Oecologia, 95, 328–333, https://doi.org/10.1007/BF00320984, 1993.

Shen, L., Xiang, P., Liang, S., Chen, W., Wang, M., Lu, S., and Wang, Z.: Sources Profiles of Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in a Typical Industrial Process in Wuhan, Central China, Atmosphere, 9, 297, https://doi.org/10.3390/atmos9080297, 2018.

Shiraiwa, M. and Seinfeld, J. H.: Equilibration timescale of atmospheric secondary organic aerosol partitioning, Geophys. Res. Lett., 39, 2012GL054008, https://doi.org/10.1029/2012GL054008, 2012.

Shrivastava, M. K., Lane, T. E., Donahue, N. M., Pandis, S. N., and Robinson, A. L.: Effects of gas particle partitioning and aging of primary emissions on urban and regional organic aerosol concentrations, J. Geophys. Res., 113, D18301, https://doi.org/10.1029/2007JD009735, 2008.

Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, Atmospheric Chem. Phys., 14, 9317–9341, https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014, 2014a.

Sindelarova, K., Granier, C., Bouarar, I., Guenther, A., Tilmes, S., Stavrakou, T., Müller, J.-F., Kuhn, U., Stefani, P., and Knorr, W.: Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years, Atmospheric Chem. Phys., 14, 9317–9341, https://doi.org/10.5194/acp-14-9317-2014, 2014b.

Smith, S. J., Zhou, Y., Kyle, P., Wang, H., and Yu, H.: A Community Emissions Data System (CEDS): Emissions For CMIP6 and Beyond, 2015.

Sommariva, R., de Gouw, J. A., Trainer, M., Atlas, E., Goldan, P. D., Kuster, W. C., Warneke, C., and Fehsenfeld, F. C.: Emissions and photochemistry of oxygenated VOCs in urban plumes in the Northeastern United States, Atmospheric Chem. Phys., 11, 7081–7096, https://doi.org/10.5194/acp-11-7081-2011, 2011.

Song, S.-K. and Shon, Z.-H.: Current and future emission estimates of exhaust gases and particles from shipping at the largest port in Korea, Environ. Sci. Pollut. Res., 21, 6612–6622, https://doi.org/10.1007/s11356-014-2569-5, 2014.

Stavroulas, I., Bougiatioti, A., Grivas, G., Paraskevopoulou, D., Tsagkaraki, M., Zarmpas, P., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., and Mihalopoulos, N.: Sources and processes that control the submicron organic aerosol composition in an urban Mediterranean environment (Athens): a high temporal-resolution chemical composition measurement study, Atmospheric Chem. Phys., 19, 901–919, https://doi.org/10.5194/acp-19-901-2019, 2019.

Sternberg, J. C., Gallaway, W. S., and Jones, D. T. L. (Eds.)Brenner, N. ; C., J. E. ;. Weiss, M. D.: The mechanism of response of flame ionization detectors, Academic Press, New York, NY, 1962.

Stewart, D. J., Almabrok, S. H., Lockhart, J. P., Mohamed, O. M., Nutt, D. R., Pfrang, C., and Marston, G.: The kinetics of the gas-phase reactions of selected monoterpenes and cyclo-alkenes with ozone and the NO3 radical, Atmos. Environ., 70, 227–235, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.036, 2013.

Stohl, A.: A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements, J. Geophys. Res., 108, 4370, https://doi.org/10.1029/2002JD002862, 2003.

Stone, D., Whalley, L. K., and Heard, D. E.: Tropospheric OH and HO2 radicals: field measurements and model comparisons, Chem. Soc. Rev., 41, 6348, https://doi.org/10.1039/c2cs35140d, 2012.

Swarthout, R. F., Russo, R. S., Zhou, Y., Hart, A. H., and Sive, B. C.: Volatile organic compound distributions during the NACHTT campaign at the Boulder Atmospheric Observatory: Influence of urban and natural gas sources: VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS DURING NACHTT, J. Geophys. Res. Atmospheres, 118, 10,614-10,637, https://doi.org/10.1002/jgrd.50722, 2013.

Tang, J., Schurgers, G., and Rinnan, R.: Process Understanding of Soil BVOC Fluxes in Natural Ecosystems: A Review, Rev. Geophys., 57, 966–986, https://doi.org/10.1029/2018RG000634, 2019.

Tansey, K., Grégoire, J.-M., Defourny, P., Leigh, R., Pekel, J.-F., van Bogaert, E., and Bartholomé, E.: A new, global, multi-annual (2000–2007) burnt area product at 1 km resolution, Geophys. Res. Lett., 35, L01401, https://doi.org/10.1029/2007GL031567, 2008.

Thera, B. T. P., Dominutti, P., Öztürk, F., Salameh, T., Sauvage, S., Afif, C., Çetin, B., Gaimoz, C., Keleş, M., Evan, S., and Borbon, A.: Composition and variability of gaseous organic pollution in the port megacity of Istanbul: source attribution, emission ratios, and inventory evaluation, Atmospheric Chem. Phys., 19, 15131–15156, https://doi.org/10.5194/acp-19-15131-2019, 2019.

Thunis, P., Degraeuwe, B., Cuvelier, K., Guevara, M., Tarrason, L., and Clappier, A.: A novel approach to screen and compare emission inventories, Air Qual. Atmosphere Health, 9, 325–333, https://doi.org/10.1007/s11869-016-0402-7, 2016.

Tingey, D. T., Manning, M., Grothaus, L. C., and Burns, W. F.: Influence of Light and Temperature on Monoterpene Emission Rates from Slash Pine, Plant Physiol., 65, 797–801, https://doi.org/10.1104/pp.65.5.797, 1980.

Toby, S., Van de Burgt, L. J., and Toby, F. S.: Kinetics and chemiluminescence of ozone-aromatic reactions in the gas phase, J. Phys. Chem., 89, 1982–1986, https://doi.org/10.1021/j100256a034, 1985.

Tokarek, T. W., Brownsey, D. K., Jordan, N., Garner, N. M., Ye, C. Z., and Osthoff, H. D.: Emissions of C9 – C16 hydrocarbons from kelp species on Vancouver Island: Alaria marginata (winged kelp) and Nereocystis luetkeana (bull kelp) as an atmospheric source of limonene, Atmospheric Environ. X, 2, 100007, https://doi.org/10.1016/j.aeaoa.2019.100007, 2019.

Trombetti, M., Thunis, P., Bessagnet, B., Clappier, A., Couvidat, F., Guevara, M., Kuenen, J., and López-Aparicio, S.: Spatial inter-comparison of Top-down emission inventories in European urban areas, Atmos. Environ., 173, 142–156, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.032, 2018.

Troussier, F., Locoge, N., and Galloo, J. C.: SOURCE APPORTIONMENT OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN 3 FRENCH SITES BY DESCRIPTIVE ANALYSES AND RECEPTOR MODELLING, Istanbul, Turkey, 10, 2005.

Valolahti, H., Kivimäenpää, M., Faubert, P., Michelsen, A., and Rinnan, R.: Climate change-induced vegetation change as a driver of increased subarctic biogenic volatile organic compound emissions, Glob. Change Biol., 21, 3478–3488, https://doi.org/10.1111/gcb.12953, 2015.

Van Mierlo, J., Maggetto, G., Van de Burgwal, E., and Gense, R.: Driving style and traffic measures-influence on vehicle emissions and fuel consumption, Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Automob. Eng., 218, 43–50, https://doi.org/10.1243/095440704322829155, 2004.

Venecek, M. A., Carter, W. P. L., and Kleeman, M. J.: Updating the SAPRC Maximum Incremental Reactivity (MIR) scale for the United States from 1988 to 2010, J. Air Waste Manag. Assoc., 68, 1301–1316, https://doi.org/10.1080/10962247.2018.1498410, 2018.

Vestenius, M., Hopke, P. K., Lehtipalo, K., Petäjä, T., Hakola, H., and Hellén, H.: Assessing volatile organic compound sources in a boreal forest using positive matrix factorization (PMF), Atmos. Environ., 259, 118503, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118503, 2021.

Waked, A., Sauvage, S., Borbon, A., Gauduin, J., Pallares, C., Vagnot, M.-P., Léonardis, T., and Locoge, N.: Multi-year levels and trends of non-methane hydrocarbon concentrations observed in ambient air in France, Atmos. Environ., 141, 263–275, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.059, 2016.

Wang, H., Lou, S., Huang, C., Qiao, L., Tang, X., Chen, C., Zeng, L., Wang, Q., Zhou, M., Lu, S., and Yu, X.: Source Profiles of Volatile Organic Compounds from Biomass Burning in Yangtze River Delta, China, Aerosol Air Qual. Res., 14, 818–828, https://doi.org/10.4209/aaqr.2013.05.0174, 2014.

Wang, H., Xiang, Z., Wang, L., Jing, S., Lou, S., Tao, S., Liu, J., Yu, M., Li, L., Lin, L., Chen, Y., Wiedensohler, A., and Chen, C.: Emissions of volatile organic compounds (VOCs) from cooking and their speciation: A case study for Shanghai with implications for China, Sci. Total Environ., 621, 1300–1309, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.098, 2018.

Wang, M., Qin, W., Chen, W., Zhang, L., Zhang, Y., Zhang, X., and Xie, X.: Seasonal variability of VOCs in Nanjing, Yangtze River delta: Implications for emission sources and photochemistry, Atmos. Environ., 223, 117254, https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117254, 2020a.

Wang, R., Yuan, Z., Zheng, J., Li, C., Huang, Z., Li, W., Xie, Y., Wang, Y., Yu, K., and Duan, L.: Characterization of VOC emissions from construction machinery and river ships in the Pearl River Delta of China, J. Environ. Sci., 96, 138–150, https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.03.013, 2020b.

Warneke, C., McKeen, S. A., de Gouw, J. A., 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: URBAN VOC EMISSION RATIOS, J. Geophys. Res. Atmospheres, 112, https://doi.org/10.1029/2006JD007930, 2007.

Wegener, R., Brauers, T., Koppmann, R., Rodríguez Bares, S., Rohrer, F., Tillmann, R., Wahner, A., Hansel, A., and Wisthaler, A.: Simulation chamber investigation of the reactions of ozone with short-chained alkenes: ALKENE OZONOLYSIS IN THE SAPHIR CHAMBER, J. Geophys. Res. Atmospheres, 112, n/a-n/a, https://doi.org/10.1029/2006JD007531, 2007.

Wright, L. P., Zhang, L., Cheng, I., Aherne, J., and Wentworth, G. R.: Impacts and Effects Indicators of Atmospheric Deposition of Major Pollutants to Various Ecosystems - A Review, Aerosol Air Qual. Res., 40, 2018.

Xiao, Q., Li, M., Liu, H., Fu, M., Deng, F., Lv, Z., Man, H., Jin, X., Liu, S., and He, K.: Characteristics of marine shipping emissions at berth: profiles for particulate matter and volatile organic compounds, Atmospheric Chem. Phys., 18, 9527–9545, https://doi.org/10.5194/acp-18-9527-2018, 2018.

Yáñez-Serrano, A. M., Bourtsoukidis, E., Alves, E. G., Bauwens, M., Stavrakou, T., Llusià, J., Filella, I., Guenther, A., Williams, J., Artaxo, P., Sindelarova, K., Doubalova, J., Kesselmeier, J., and Peñuelas, J.: Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change, Glob. Change Biol., 26, 4722–4751, https://doi.org/10.1111/gcb.15185, 2020.

Yau, P. S., Lee, S. C., Corbett, J. J., Wang, C., Cheng, Y., and Ho, K. F.: Estimation of exhaust emission from ocean-going vessels in Hong Kong, Sci. Total Environ., 431, 299–306, https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.092, 2012.

Zhao, Y., Hennigan, C. J., May, A. A., Tkacik, D. S., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Kuster, W. C., Borbon, A., and Robinson, A. L.: Intermediate-Volatility Organic Compounds: A Large Source of Secondary Organic Aerosol, Environ. Sci. Technol., 48, 13743–13750, https://doi.org/10.1021/es5035188, 2014.

Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A., and Robinson, A. L.: Intermediate Volatility Organic Compound Emissions from On-Road Gasoline Vehicles and Small Off-Road Gasoline Engines, Environ. Sci. Technol., 50, 4554–4563, https://doi.org/10.1021/acs.est.5b06247, 2016.

Zheng, F., Li, J., van Zuylen, H., and Lu, C.: Influence of driver characteristics on emissions and fuel consumption, Transp. Res. Procedia, 27, 624–631, https://doi.org/10.1016/j.trpro.2017.12.142, 2017.

Liste des illustrations

Liste des figures

Chapitre 1

Figure 1-1 : Isoprène et quelques monoterpènes (adapté de Bayala et al. 2014) 31
Figure 1-2 : Principe des approches top-down et bottom-up pour l'établissement des inventaires d'émission (Fontelle, 2005) 38
Figure 1-3 : Les différents modèles sources-récepteur en fonction des connaissances des sources d'émissions (Viana et al. 2008) 39
Figure 1-4 : évolution de la couche limite atmosphérique sur une journée (Schéma adapté de Launiainen, 2011) 43
Figure 1-5 : principe des brises de mer et des brises de terre 44
Figure 1-6 : Cycle catalytique de formation de l'O_3 (Camredon et Aumont, 2007) 47
Figure 1-7 : Diagramme isoplèthe de la concentration en O_3 en fonction de la concentration en NO_x et COV (Jin et al., 2018) 49
Figure 1-8 : La mer méditerranée et ses deux bassins 59
Figure 1-9 : Variation des précipitations annuelles en fonction de l'intensité du réchauffement climatique. Les précipitations annuelles de références sont celles relatives à la période 1850-1900 (IPCC, 2021) 61
Figure 1-10 : Variations du ruissellement d'ici la fin du XXIème siècle selon 12 modèles. Les zones hachurées correspondent aux zones où plus de 90 % des modèles sont en accord (GIEC, 2007) 62
Figure 1-11 : Marseille et ses alentours 65
Figure 1-12 : contribution des sources d'émission en COV (a) à Marseille et (b) en région PACA sur l'année 2019 68
Figure 1-13 : Emissions annuelles en COV en France (en rouge) et à Marseille (en bleu) entre 1990 et 2017. Les résultats sont donnés en kT 69
Figure 1-14 : Liste des villes d'études et des comités scientifiques (Aphekom.org) 70
Figure 1-15 : Comparaison des rapports massiques des différents HCNM mesurés et modélisés à Marseille (Coll et al. 2010) 72
Figure 1-16 : comparaison des potentiels de formation d'O_3 de différents HCNM selon les données mesurées et les données modélisées (Coll et al. 2010) 72

Chapitre 2

Figure 2-1 : Présentation du site de mesure et des zones d'émission de COV environnantes 80
Figure 2-2 : Roses des vents selon les saisons du 21/03/2019 au 31/08/2020 82
Figure 2-3 : Evolution journalière de la vitesse du vent de mars 2019 à août 2020 83
Figure 2-4 : Aire du pic d'acétylène en fonction du volume d'air prélevé. En rouge le volume d'air considéré comme optimal dans nos conditions d'utilisation 85
Figure 2-5 : Schéma du chemin analytique du TD-GC-2FID (Qin et al. 2007) 86
Figure 2-6 : Les voies d'entrée et de sortie du LCU 91
Figure 2-7 : système d'injection liquide chauffé 92

Figure 2-8 : Coefficients de réponse obtenus avec l'étalon NPL et avec le système d'injection liquide chauffé. Pour la solution du 27/02/2019 HR l'humidité relative (HR) a été fixée à 50 % et de 0 % pour les autres solutions 94
Figure 2-9 : Coefficients de réponse obtenus avec l'étalon NPL et avec le LCU 94
Figure 2-10 : Effet mémoire d'une solution d'alcanes linéaires et du toluène sur le TD-GC-FID à sec 95
Figure 2-11 : Effet de la ligne de prélèvement de 3m sur les alcanes linéaires allant de 6 à 16 atomes de carbone 96
Figure 2-12 : Effet de la ligne de prélèvement de 1m sur les alcanes linéaires allant de 6 à 16 atomes de carbone 97
Figure 2-13 : Comparaison des effets des scrubbers au KI et au MnO_2 sous atmosphère sèche à température ambiante et chauffé 98
Figure 2-14 : Comparaison des effets des scrubbers au KI et au MnO_2 à différentes humidités relatives 98
Figure 2-15 : Coefficient de réponse du toluène obtenu avec le TD-GC-FID à partir du gaz étalon de la bouteille NPL. Les barres correspondent aux écarts-types. Les lignes correspondent au facteur de réponse obtenu le jour de l'installation de l'appareil, le 20 mars 2019 ± 5% 99
Figure 2-16 : Concentrations mesurées en toluène par les deux appareils durant toute la campagne 104
Figure 2-17 : Régression linéaire des concentrations en m,p-xylènes et en o-xylène mesurées par le TD-GC-FID durant toute la campagne 105
Figure 2-18 : Contribution relative des différentes erreurs sur l'incertitude étendue pour le TD-GC-2FID 110
Figure 2-19 : Contribution relative des différentes erreurs sur l'incertitude étendue pour le TD-GC-FID 110
Figure 2-20 : Périodes de fonctionnement principales des deux appareils durant la campagne. Les périodes de fonctionnement sont représentées en vert et les périodes de panne sont représentées en rouge 112
Figure 2-21 : Logigramme de détermination de la solution optimale du PMF 117

Chapitre 3

Figure 3-1 : Evolution journalière en (a) NO_x, (b) $PM_{2.5}$ et (c) O_3 en $\mu g.m^{-3}$ 125
Figure 3-2 : Evolution journalière de la concentration en NO_x (rouge) et $PM_{2.5}$ (bleu) en (a) printemps 2019, (b) été 2019, (c) automne 2019, (d) hiver 2020, (e) printemps 2020 et (f) été 2020 en $\mu g.m^{-3}$ 125
Figure 3-3 : Concentration mensuelle des différentes familles de HCNM durant la campagne de mesure. Les alcènes ne sont pas mesurés entre mars 2020 et juin 2020 et raison d'un problème technique 130
Figure 3-4 : Comparaison de la distribution des concentrations moyennes massiques des différentes familles de HCNM mesurées à Marseille en 2001 durant la campagne ESCOMPTE (Coll et al. 2010) et durant la campagne de 2019 à 2020 132
Figure 3-5 : Evolution journalière (1ère et 2ème lignes) en (a) hiver, (b) printemps, (c) été et (d) automne et mensuelle (3ème ligne) en 2019 (gauche) et 2020 (droite) de la concentration en

propane en ppb. Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle représentent la moyenne 134
Figure 3-6 : Concentrations moyennes mensuelles mesurées en éthane à Marseille à la station Marseille Longchamp entre mars 2019 et août 2020 (en µg.m^{-3}) 136
Figure 3-7 : Origine potentielle des sources d'éthane mesuré à la station au cours de la campagne de mesure 137
Figure 3-8 : Evolution de la concentration en éthane à Marseille-Longchamp et sur des sites ruraux et costaux au cours de la campagne de mesure (en ppb) 137
Figure 3-9 : Evolution journalière (1ère et 2ème lignes) en (a) hiver, (b) printemps, (c) été et (d) automne et mensuelle (3ème ligne) en 2019 (e) et 2020 (f) de la concentration en isopentane en ppb. Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle représentent la moyenne 139
Figure 3-10 : Rose de pollution du toluène sur l'ensemble de la campagne de mesure 140
Figure 3-11 : Evolution journalière de la concentration en toluène en (a) hiver, (b) printemps, (c) été et (d) automne en ppb. Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle représentent la moyenne 142
Figure 3-12 : Evolution temporelle de la concentration en toluène durant la campagne de mesure. La période de confinement en 2020 est mise en évidence par un fond jaune 143
Figure 3-13 : Profil journalier estival des concentrations en limonène (ppb) et du rayonnement solaire (en J/cm²). Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle représentent la moyenne 144
Figure 3-14 : Evolution mensuelle de la concentration en limonène durant la campagne. Les minimas et maximas correspondent aux 5ème et 95ème percentiles respectivement, les limites basses et hautes de la boîte aux 1er et 3ème quartiles et les barres centrales aux couleurs plus renforcées à la médiane. Les marqueurs en forme de triangle rouge représentent la moyenne 144
Figure 3-15 : Rose de pollution du limonène en été 2019 145
Figure 3-16 : Evolution mensuelle de la concentration en tridécane durant la campagne (2019 à gauche, 2020 à droite) 146
Figure 3-17 : Concentration de l'éthylène en fonction de la concentration en propane en janvier 2020 (en bleu) et juillet 2019 (en rouge) 147
Figure 3-18 : Scatter plot de l'isopentane en fonction du toluène aux heures de pointe du trafic (7h-9h et 17h-19h) sur toute la campagne de mesure 149
Figure 3-19 : Evolution temporelle de la concentration en isoprène (en bleu) et de la température (en rouge) durant le mois de juillet 2019 150
Figure 3-20 : Scatter plot du dodécane (en bleu) et du tridécane (en violet) avec l'undécane sur la totalité de la campagne de mesure 151

Figure 3-21 : nuage de point de (a) l'éthylène, (b) des m,p-xylènes et (c) du pentane en fonction du benzène en hiver 2020 (à gauche) et été 2019 (à droite) de jour (en rouge) et de nuit (en bleu) 153
Figure 3-22 : Evolution temporelle de la température, des PM1 et des COV-I du 17/03/2020 au 24/04/2020 156

Chapitre 4

Figure 4-1: Procédure de détermination de la solution optimale du PMF 163
Figure 4-2: The measurement site in Marseille 168
Figure 4-3: Wind rose of the entire period of the campaign 173
Figure 4-4: Monthly variability of NMHC families measured during the one year and half campaign 174
Figure 4-5: Traffic factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor 177
Figure 4-6: traffic exhaust fingerprint of 14 NMHC for each season (for technical reasons, ethene and propene were invalidated in spring 2020) 178
Figure 4-7: Evaporation factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor 180
Figure 4-8: Heating factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor 182
Figure 4-9: Industrial 1 factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor 184
Figure 4-10: Pollution rose of the industrial 1 factor during the whole campaign 184
Figure 4-11 : Relative contribution of each compound to the industrial 2 source according to the LEI (blue) and to the PMF (red) in (a) summer and (b) winter 185
Figure 4-12: Biogenic factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor 187
Figure 4-13: Pollution rose of the biogenic factor during summer 2019 187
Figure 4-14: Diurnal variation of each profile for each season. Hours are in UTC 188
Figure 4-15: PSCF for background factor contribution in summer 2019 (left) and spring 2020 (right) 191
Figure 4-16: Relative contribution of each factor to (a) the NMHC concentration, (b) the O_3 formation potential and (c) the SOA formation potential for each season 194

Chapitre 5

Figure 5-1: Normalized diurnal profile of the mixing ratio of selected species to midnight values at the measurement site in summer 2019. Numbers in parentheses are the rate coefficients with OH x10^{-12} $cm^3.molec^{-1}.s^{-1}$ (Atkinson, 1986 ; Atkinson et al., 1989 ; Atkinson et al., 1992) 216

Figure 5-2: NMVOC emissions in Marseille for all anthropogenic source sectors (left) and for road transport (right). Results are given in Gg 219
Figure 5-3: Relative contribution of each anthropogenic source to NMVOC emission in Marseille according to (a) the LEI, (b) CAMS, (c) CEDS and (d) EMEP..... 220
Figure 5-4: Source contributions to VOC concentrations in Marseille in summer 2019 and winter 2020 according to the PMF..... 220
Figure 5-5: Comparison of NMVOC ratio relative to acetylene from the LRF method and the photochemical age method in summer 2019 (left) and summer 2020 (right) on a logarithmic scale. The three black lines corresponds to a ratio of 1:2, 1:1 and 2:1 between both methods. The red line is the regression line..... 225
Figure 5-6: Comparison of NMVOC ratio relative to acetylene from the LRF summer 2019 and winter 2020 on a logarithmic scale. The three black lines corresponds to a ratio of 1:2, 1:1 and 2:1 between both seasons. The red line is the regression line 227
Figure 5-7: Emission ratios from Beirut (Salameh et al., 2017), Strasbourg (Boynard et al., 2014), São Paulo (Dominutti et al., 2020), Los Angeles and Paris (Borbon et al., 2013) compared with those obtained in Marseille (this study) in summer and in winter on a logarithmic scale. The three black lines corresponds to a ratio of 1:2, 1:1 and 2:1 between emission ratios obtained in Marseille and in other cities 229
Figure 5-8: Comparison of NMVOC to acetylene ER from CAMS (left) and CEDS (right) to NMVOC to acetylene ER from measurements in summer and in winter in Marseille. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes..... 232
Figure 5-9: Comparison of NMVOC to NMVOCi ER from CAMS (left) and CEDS (right) to NMVOC to NMVOCi ER from measurements in summer and in winter in Marseille. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes..... 233
Figure 5-10: Comparison of NMVOC to NMVOCi ER from MACCity to NMVOC to NMVOCi ER from measurements in 2019 in Marseille. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes 233
Figure 5-11: Comparison of NMVOC to acetylene ER from CAMS (left) and CEDS (right) to NMVOC to acetylene ER from measurements in summer and in winter in Marseille for NMVOC emitted by traffic source according to the PMF. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes 235
Figure 5-12: Comparison of NMVOC to $NMVOC_i$ ER from CAMS (left) and CEDS (right) to NMVOC to $NMVOC_i$ ER from measurements in summer and in winter in Marseille for NMVOC emitted by traffic source according to the PMF. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio. TMB is the abbreviation of trimethylbenzenes 236
Figure 5-13: Comparison of NMVOC to acetylene ER from the LEI to NMVOC to acetylene ER from measurements in summer and in winter in Marseille for NMVOC emitted by traffic source according to the PMF results. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 and the 1:2 line to a ratio of 0.5. The bold line corresponds to a 1:1 ratio 237

Figure 5-14: Comparison of NMVOC to NMVOCi ER from the LEI to NMVOC to NMVOCi ER from measurements in summer and in winter in Marseille for NMVOC emitted by traffic source. The 2:1 line corresponds to a ratio of 2 in favor of emission inventories ER and the 1:2 line to a ratio of 2 in favor of measurements ratio. The bold line corresponds to a 1:1 ratio 238

Suppléments

Figure S-1: Evolution temporelle de la concentration en éthane et éthylène sur 24h (en ppb) 303
Figure S-2: Scatter plot of o-xylene and m,p-xylenes measured with the TD-GC-FID for all the campaign 311
Figure S-3: Temporal evolution of the toluene concentration measured with both devices during the campaign 312
Figure S-4: Industrial 2 factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor 316
Figure S-5: Industrial 2 factor temporal variation from spring 2019 to winter 2020..... 316
Figure S-6: Pollution rose of fuel evaporation during summer 2019..... 316
Figure S-7: IVOC factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor 317
Figure S-8: Diurnal profile of the temperature in summer 2019 317
Figure S-9: Background factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor 318

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1-1 : Exemple de familles de composés organiques volatils..... 26
Tableau 1-2 : Différence de classification des composés organiques gazeux suivant leur volatilité..... 28
Tableau 1-3 : temps de vie de différents COV dans l'atmosphère en fonction de l'oxydant . 51
Tableau 1-4 : capacité à former de l'O_3 de quelques composés 55
Tableau 1-5 : rendement en AOS d'une sélection d'HCNM..... 57
Tableau 1-6 : Quelques études sur le bassin méditerranéen 64
Tableau 1-7 : Evolution des émissions de divers polluants entre 2012 et 2019 à Marseille et en région PACA. Les émissions sont données en Gg (ou kT) et les differences relatives (en rouge) en %. 67

Chapitre 2

Tableau 2-1 : Liste des composés mesurés à la station de Marseille Longchamp et des instruments en fonctionnement 80
Tableau 2-2 : Température et vitesse du vent minimales, maximales et moyennes avec les écart-types associés pour chaque saison de la campagne de mesure à partir des moyennes horaires..... 81
Tableau 2-3 : Valeur du carbone effectif pour la détermination de coefficient de réponse théorique suivant l'Effective Carbon Number (ECN) (Dietz, 1967; Sternberg et al., 1962)... 89
Tableau 2-4 : Liste des composés mesurés par le TD-GC-2FID 90
Tableau 2-5 : Ecart des coefficients de réponse obtenus via les deux systèmes d'injection avec ceux obtenus à l'aide de l'étalon NPL sur la moyenne des différentes solutions 94
Tableau 2-6 : Coefficient de variation du TD-GC-2FID pour chaque composé calculé tout au long de la campagne (en %) 100
Tableau 2-7 : coefficient de variation du TD-GC-FID pour chaque composé calculé tout au long de la campagne (en %) 101
Tableau 2-8 : Limite de détection des composés mesurés par les deux appareils 102
Tableau 2-9 : Résultats de l'intercomparaison des deux instruments sur la durée de la campagne..... 105
Tableau 2-10 : moyenne des incertitudes étendues relatives mesurés par les instruments durant la campagne de mesure (en %)..... 108
Tableau 2-11 : Liste des composés aux incertitudes déterminées et composés de références qui leurs sont associés 111

Chapitre 3

Tableau 3-1 : Evolution du ratio NO/NO_2 au cours des saisons..... 123
Tableau 3-2 : Données saisonnières des indicateurs de la qualité de l'air sur l'ensemble de la campagne (en $\mu g/m^3$) 124
Tableau 3-3 : Recommandation de l'OMS et valeurs cibles et limites Européennes et mesures annuelles à la station Marseille Longchamp sur l'année 2019 pour les différents indicateurs de

la qualité de l'air. Les chiffres en gras entre parenthèses correspondent aux nombres de jours dépassant le seuil journalier sur l'année 126
Tableau 3-4 : Concentrations moyenne (± écart-type), médiane et maximale (en µg/m^3) et pourcentage de mesures inférieures à la limite de détection pour chaque composé pendant toute la période de la campagne de mesure 128
Tableau 3-5 : Comparaison des concentrations mesurées de 9 HCNM, en ppb, entre plusieurs études portant sur des villes françaises et du bassin méditerranéen 131
Tableau 3-6 : Corrélation moyenne des BTEX entre eux sur l'ensemble des saisons ± l'écart-type 141
Tableau 3-7 : Evolution du ratio entre le benzène et le toluène au cours de la campagne de mesure 148
Tableau 3-8 : Coefficient de corrélation entre les COV-I et les différentes classes de particules mesurées à la station Longchamp sur trois périodes différentes au cours de l'évènement de pollution survenu en printemps 2020 156

Chapitre 4

Tableau 4-1: Liste des paramètres appliqués au PMF pour optimiser chaque solution 163
Table 4-2 : characteristics of installed instruments 169
Table 4-3: mathematical diagnostic for the PMF results 172
Table 4-4 : meteorological conditions at the measurement site between the 21/03/2019 and the 31/08/2020 173
Table 4-5: NMHC concentration (in ppb) comparison between French cities and cities in the Mediterranean basin 175
Table 4-6: Pearson correlation coefficient and p-value for the traffic exhaust factor with NO and NO_2 for all seasons. *** means a p-value < 0.001 %, ** a p-value between 0.001 % and 1 % and * a p-value >1 % 178
Table 4-7: Pearson correlation coefficient and p-value for the fuel evaporation factor with NO and NO_2 for all seasons. *** means a p-value < 0.001 %, ** a p-value between 0.001 % and 1 % and * a p-value >1 % 180
Table 4-8: Pearson correlation coefficient and p-value for the heating factor with NO, NO_2 and black carbon from wood burning for all seasons. *** means a p-value < 0.001 %, ** a p-value between 0.001 % and 1 % and * a p-value >1 % 182
Table 4-9: Benzene to Toluene ratio for the traffic factor and the residential heating factor from fall 2019 to spring 2020 183
Table 4-10: Pearson correlation coefficient and p-value for the IVOC factor with NO, NO_2, fuel evaporation factor, traffic exhaust factor and residential heating factor for all seasons. *** means a p-value < 0.001 %, ** a p-value between 0.001 % and 1 % and * a p-value >1 %. 190
Table 4-11: Meteorological conditions during lockdown period in 2020 and the similar period in 2019. Concerning wind speed only speed higher than 0.5 m.s-1 are considered and concerning precipitation only hours with at least 1 mm of precipitation are considered 195
Table 4-12: Contribution of each factor to NMHC emissions for all seasons. Results are given in µg/m^3 196

Chapitre 5

Table 5-1: list of emission inventories considered in this study 217
Table 5-2: urban emission ratio of 53 NMVOC relative to acetylene for summer 2019 and summer 2020 from both methods with in parenthesis standard error on the slope for the LRF method and on the y-intercept for the photochemical age method. The compounds in bold are those for which the results of the two methods are the most robust. 224

Suppléments

Tableau S-1 : Concentration moyenne mensuelle en éthane de février 2019 à août 2020 ... 302
Table S-2: summary of results of the scatter plot of compounds in common for both devices with results of the TD-GC-FID as y values and results of the TD-GC-2FID as x values..... 312
Table S-3: List of compounds measured by both devices during the campaign 313
Table S-4: Mean expanded relative uncertainties in percentage obtained by both devices during the campaign 315

Suppléments

Supplément 1 : comparaison des concentrations mesurées en éthane entre le TD-GC-2FID sur le terrain et un TD-GC-FID en laboratoire

Durant les premiers mois de la campagne de mesure, les concentrations en éthane mesurées par le TD-GC-2FID étaient très élevées (**Tableau S-1**). La question de la qualité des mesures en éthane s'est alors posée. En effet, ce composé n'étant mesuré par un seul des deux appareils et n'ayant pas d'isomère il n'est pas possible de s'assurer de la qualité de la mesure de ce composé sur place.

Ainsi, au cours d'un déplacement sur site, six prélèvements par canister ont été effectués les 11 et 12 décembre 2019. La période de prélèvement ainsi que la durée ont été scrupuleusement les mêmes que celles du TD-GC-2FID. Pour ce faire, les canisters ayant une contenance de 6L et étant initialement sous vide, un débitmètre a été utilisé afin que le débit d'air arrivant dans les canisters soit de 200 mL/min.

Les masses d'air captées par les canisters ont ensuite été analysées la semaine suivante à l'aide d'un TD-GC-2FID. Cependant, sur cet appareil en laboratoire l'éthane et l'éthylène n'étant pas correctement séparés, la comparaison entre les mesures online et les prélèvements par canister se font sur la somme éthane + éthylène. Ainsi, la **Figure S-1** montre une bonne concordance entre les concentrations obtenues à l'aide des 6 prélèvements par canister et celles mesurées par le TD-GC-2FID online. Les concentrations mesurées au début de la campagne ne sont donc pas liées à un problème instrumental.

Tableau S-1 : *Concentration moyenne mensuelle en éthane de février 2019 à août 2020*

	Fev-19	**Mars-19**	**Avr-19**	**Mai-19**	**Juin-19**	**Jui-19**	**Août-19**	**Sep-19**	**Oct-19**	**Nov-19**
Ethane (ppb)	9,87	7,04	5,52	2,99	2,61	1,53	/	1,59	2,07	2,08
	Dec-19	**Jan-20**	**Fev-20**	**Mars-20**	**Avr-20**	**Mai-20**	**Juin-20**	**Jui-20**	**Août-20**	
Ethane (ppb)	2,31	2,81	2,10	1,96	1,81	1,10	/	2,07	1,25	

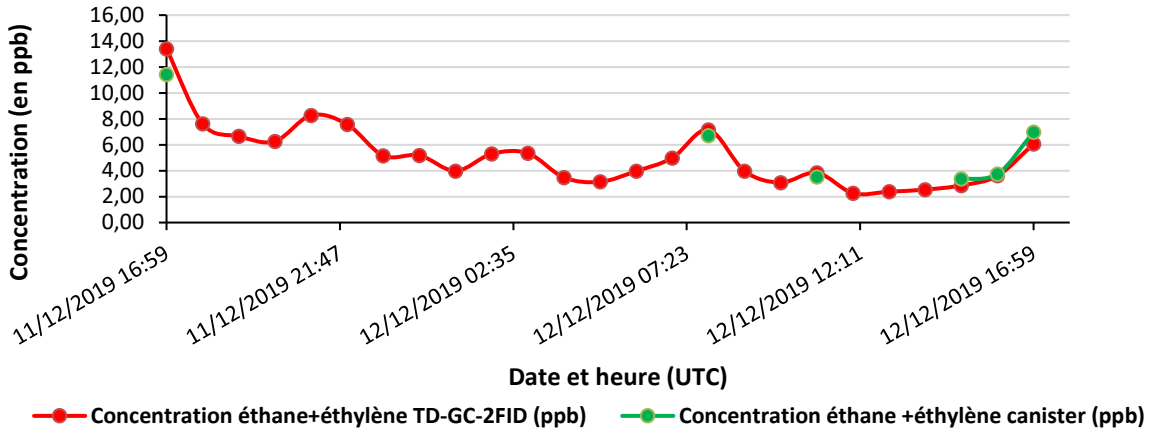


Figure S-1: *Evolution temporelle de la concentration en éthane et éthylène sur 24h (en ppb)*

Supplément 2 : calcul des concentrations injectées avec le LCU et la seringue

Durant la préparation du TD-GC-FID C6 – C16 pour la campagne de mesure, différents tests ont été effectués avec des solutions liquides contenant les alcanes linéaires jusqu'à l'hexadécane qui ont été vaporisées. Ces solutions ont été injectées à l'aide du LCU et d'un système chauffé d'injection liquide fabriqué au laboratoire. Le principe des deux systèmes a été expliqué dans le chapitre 2. Cette annexe explique donc la détermination de la concentration de chaque composé d'une solution liquide mesurée par le TD-GC-FID.

Tout d'abord, les composés utilisés sont issus de solutions pures à 99%. Ainsi, la masse de chaque injection est pesée et la masse de chaque composé correspond à $m_i = 0{,}99 \times m_x$ où m_x est la masse de solution injectée (en g) et m_i la masse du composé i injectée (en g). Cette masse est ensuite divisée par le volume total des injections des différentes solutions et du solvant (dans notre cas le méthanol) donnant ainsi une concentration massique pour chaque composé (en g/µL). Ce calcul est commun pour les deux méthodes utilisées pour injecter une solution liquide dans le TD-GC-FID.

Détermination de la concentration à partir des injections via le LCU

La première étape consiste à déterminer le débit réel de solution pris par le LCU. En effet, 1 µL de solution ayant le méthanol comme solvant n'a pas la même masse que 1 µL de solution ayant l'eau comme solvant. Aussi, d'autres paramètres tels que la viscosité changent entre le méthanol et l'eau. L'idée ici est donc de déterminer un facteur correctif entre le débit demandé et le débit réel de prélèvement du LCU. Pour ce faire, de précédents travaux à cette thèse ont effectué des prélèvements de différentes durées de méthanol par le LCU en mesurant la masse initiale de méthanol et la masse finale après prélèvement. Ainsi, connaissant la masse prélevée et la durée de prélèvement, le débit réel prélevé est déterminé à l'aide d'un facteur correctif. Dans le cas des travaux effectués, le facteur correctif vaut 2,598.

La seconde étape, après avoir déterminé le débit de prélèvement du LCU, est de déterminer le débit d'air vaporisé. Les solutions liquides prélevées par le LCU sont ensuite vaporisées sous forme de spray dans une chambre en Téflon chauffée à 60°C avant d'être envoyé dans le TD-GC-FID. Il est donc nécessaire de transformer le débit liquide en un débit gazeux. Pour ce faire, l'équation S.1 est utilisée :

$$b = a \times \frac{\bar{\rho}}{\bar{M}} \times VM_{air} \quad \text{(Eq S.1)}$$

Où b est le débit de solution vaporisée (en µL/min), a le facteur correctif (en µL/min), $\bar{\rho}$ la masse volumique de la solution (en g/L), $\bar{M}$ la masse molaire de la solution (en g/mol) et VM_{air} le volume molaire de l'air (en L/mol). Dans notre cas le volume molaire de l'air est de 24 L/mol correspondant au volume molaire de l'air dans les conditions standards de température et de pression.

Dans la chambre en Téflon du LCU la solution vaporisée est mélangée avec de l'air zéro arrivant à un débit D. Afin d'avoir la concentration envoyée par le LCU pour chaque composé, l'équation S.2 est utilisée :

$$C_{inj,i} = \frac{C_{sol,i} \times b}{D} \quad \text{(Eq S.2)}$$

Où $C_{inj,i}$ est la concentration injectée par le LCU du composé i (en g/µL), $C_{sol,i}$ la concentration du composé i dans la solution (en g/µL), D le débit d'air zéro envoyé dans la chambre en Téflon du LCU (en µL/min) et b le débit de solution vaporisée (en µL/min).

La dernière étape consiste à déterminer la concentration reçue par le TD-GC-FID. Tout d'abord, le débit de prélèvement du TD-GC-FID est plus faible que le débit envoyé par le LCU. Ensuite, le TD-GC-FID accumule, lors de ses prélèvements, les composés dans un piège pour une durée de 30 minutes dans notre cas. La concentration finale mesurée par le TD-GC-FID est donc obtenue suivant l'équation S.3 :

$$C_{fin,i} = C_{inj,i} \times t \times \frac{V_{prel}}{V_{inj}} \quad \text{(Eq S.3)}$$

Où $C_{fin,i}$ est la concentration du composé i mesurée par le TD-GC-FID (en µg/m^3 sur 30 minutes), $C_{inj,i}$ la concentration du composé i envoyée par le LCU (en µg/m^3), t le temps de prélèvement du TD-GC-FID (en min), V_{prel} le volume total de la solution prélevé par le TD-GC-FID sur 30 min (en L) et V_{inj} le volume total de la solution envoyé par le LCU sur 30 min (en L).

Détermination de la concentration à partir des injections via le système chauffé d'injection liquide

La détermination de la concentration reçue par le TD-GC-FID est plus simple via l'utilisation du système chauffé d'injection liquide. Dans cette configuration, le TD-GC-FID prélève de l'air

zéro pendant 30 minutes durant lesquelles une injection flash de 1 à 2 µL est effectuée à l'aide d'une seringue. Dans ce cas, la concentration du composée i mesurée par le TD-GC-FID s'obtient suivant l'équation S.4 :

$$C_{fin,i} = C_{sol,i} \times \frac{V_{ser}}{V_{tot}} \quad \text{(Eq S.4)}$$

Où $C_{fin,i}$ est la concentration du composé i mesurée par le TD-GC-FID (en µg/m^3), $C_{sol,i}$ la concentration du composé i dans la solution liquide (en µg/m^3), V_{ser} le volume de la solution injecté avec la seringue (en mL) et V_{tot} le volume total (air zéro + seringue) envoyé au cours des 30 minutes (en mL).

Supplément 3 : bouteilles NPL utilisées au cours de la campagne

Durant la campagne de mesure un total de 3 bouteilles étalon différentes a été utilisé lors des différentes calibrations. Les caractéristiques ainsi que les périodes d'utilisation des différentes bouteilles sont indiquées dans cette annexe.

Bouteille 1 : de février 2019 à octobre 2019

	Concentration (ppb)	**Incertitude étendue (ppb) (k=2)**
Ethane	4,03	±0,08
Ethylène	3,88	±0,08
Propane	4,06	±0,08
Propène	3,99	±0,08
i-Butane	4,18	±0,11
n-Butane	3,95	±0,08
Acétylène	4,11	±0,21
Trans-2-butène	3,95	±0,08
1-butène	3,95	±0,08
Cis-2-butène	4,00	±0,08
i-Pentane	4,02	±0,08
n-Pentane	4,02	±0,08
1,3-butadiène	3,94	±0,08
Trans-2-pentène	3,95	±0,08
1-pentène	3,95	±0,08
Isoprène	4,00	±0,08
2-methylpentane	4,04	±0,08
Hexane	3,97	±0,08
Benzène	3,98	±0,08
i-Octane	3,96	±0,08
Heptane	4,00	±0,08
Toluène	3,98	±0,10
n-Octane	4,01	±0,08
Ethylbenzène	3,97	±0,10
m,p-Xylènes	7,99	±0,20
o-Xylène	3,98	±0,10
1,3,5-trimethylbenzène	3,99	±0,10
1,2,4-trimethylbenzène	4,00	±0,10
1,2,3-trimethylbenzène	4,02	±0,11

Bouteille 2 : décembre 2019

	Concentration (ppb)	Incertitude étendue (ppb) (k=2)
Ethane	4,44	±0,09
Ethylène	4,35	±0,10
Propane	4,38	±0,09
Propène	4,36	±0,09
i-Butane	4,47	±0,09
n-Butane	4,43	±0,08
Acétylène	4,59	±0,18
Trans-2-butène	4,44	±0,09
1-butène	4,42	±0,09
Cis-2-butène	4,43	±0,09
i-Pentane	4,37	±0,09
n-Pentane	4,39	±0,09
1,3-butadiène	4,48	±0,09
Trans-2-pentène	4,41	±0,09
1-pentène	4,48	±0,09
Isoprène	4,59	±0,09
2-methylpentane	4,60	±0,10
Hexane	4,60	±0,10
Benzène	4,35	±0,09
i-Octane	4,33	±0,09
Heptane	4,61	±0,10
Toluène	4,23	±0,11
n-Octane	4,34	±0,09
Ethylbenzène	4,58	±0,12
m,p-Xylènes	8,91	±0,23
o-Xylène	4,38	±0,11
1,3,5-trimethylbenzène	4,18	±0,11
1,2,4-trimethylbenzène	4,42	±0,12
1,2,3-trimethylbenzène	4,20	±0,11
α-pinène	4,62	±0,19
β-pinène	4,50	±0,14
Limonène	4,51	±0,14

Bouteille 3 : juin 2020 et juillet 2020

	Concentration (ppb)	Incertitude étendue (ppb) (k=2)
Ethane	4,08	± 0,09
Ethylène	4,00	± 0,09
Propane	4,02	± 0,09
Propène	4,00	± 0,09
i-Butane	4,10	± 0,11
n-Butane	4,06	± 0,09
Acétylène	4,21	± 0,22
Trans-2-butène	4,08	± 0,09
1-butène	4,06	± 0,09
Cis-2-butène	4,06	± 0,09
i-Pentane	4,01	± 0,09
n-Pentane	4,03	± 0,09
1,3-butadiène	4,11	± 0,09
Trans-2-pentène	4,05	± 0,09
1-pentène	4,11	± 0,09
Isoprène	4,21	± 0,09
2-methylpentane	4,22	± 0,09
Hexane	4,22	± 0,09
Benzène	4,08	± 0,09
i-Octane	3,97	± 0,09
Heptane	4,23	± 0,09
Toluène	3,96	± 0,11
n-Octane	3,98	± 0,09
Ethylbenzène	4,29	± 0,11
m,p-Xylènes	8,34	± 0,22
o-Xylène	4,10	± 0,11
1,3,5-trimethylbenzène	4,33	± 0,11
1,2,4-trimethylbenzène	4,15	± 0,11
1,2,3-trimethylbenzène	4,19	± 0,11

Supplément 4 : Supplementary material de l'article "Sources and drivers of a wide volatility range of NMHC at Marseille – France"

The first Volatile Organic Compounds – Global Atmosphere Watch (NMHC-GAW) intercomparison points out the importance to harmonize of the NMHC measurement procedures to overcome the high differences obtained with different devices for a same mixture (Rappengluck et al., 2006). During this field campaign, the two instruments installed measured many compounds in common allowing an intercomparison of the data.

Before the deployment on the field, blanks have been done by sampling zero air at a relative humidity of 50 % to determine potential artifacts within both devices. Nevertheless, the intensity of the identified artifacts could change and new ones could appear during a field campaign. Therefore, blank analysis was performed during the campaign. For the TD-GC-2FID the significant artifacts to consider are on the isobutene which is due to the use of a Nafion dryer, isoprene, and hexane. During the campaign another artifact has been found for the benzene. This could be due to the use of butanol by AtmoSud for the use of a SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). For the TD-GC-FID significant artifacts have been seen on the hexane and on the octane, which will be considered in the uncertainty estimation.

Quality control of data

The first step in the quality control of our data was the checking of outliers. We applied a log normal law by supposing the logarithm of our measured concentrations is respecting a normal distribution. Then each measurement that is not in the range of the mean ± 4 times the standard deviation is a possible outlier and needs to be verified to determine its reliability.

Beside the use of a log normal law, an inter-comparison between isomers like isopentane and pentane or m,p-xylenes and o-xylene is done. These isomers are supposed to have a similar behavior so we can check any issue in our data by doing a scatter plot of these isomers. For example, the **Figure S-2** presents the scatter plot of o-xylene and m,p-xylenes for the TD-GC-FID for all the campaign. As we can see, the correlation is very strong between these isomers without any notable point giving us confidence about the data for this device.

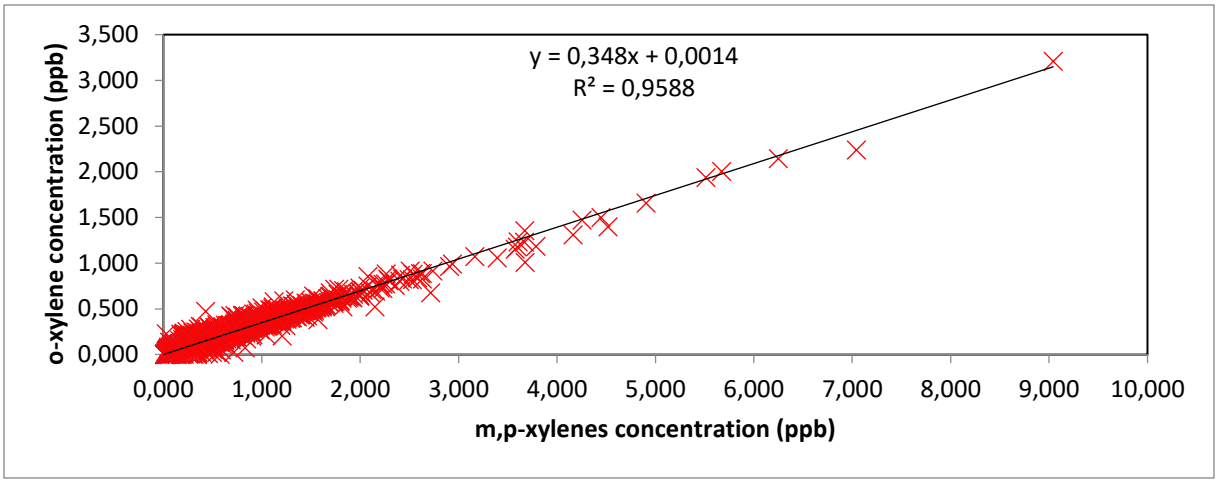


Figure S-2: *Scatter plot of o-xylene and m,p-xylenes measured with the TD-GC-FID for all the campaign*

For compounds with 6 to 9 carbon atoms the measurement is done by both TD-GC-FID so an inter-comparison can be done to see if there is a good agreement between the measurements of the two devices. **Figure S-3** shows the concentration of toluene measured by both Instruments during the campaign. As we can see, the measurement from both TD-GC-FID is barely similar.

The **Table S-2** gives a synthesis of results of scatter plots between both devices for common compounds. Compounds with a correlation coefficient below 0.7 are the compounds with the lowest concentrations. Concerning the slope, there is a significant difference between both devices for hexane and 1,2,3-trimethylbenzene. Concerning the hexane, the reason could be a bad consideration of the artifact on blank measurements that affect the concentration measured. For the 1,2,3-trimethylbenzene the reason could be a co-elution with other compounds. For instance, the limonene which is not measured by the TD-GC-2FID is not well separated from the 1,2,3-trimethylbenzene and can affect the measurement. This would explain why concentrations measured by the TD-GC-2FID are, in average higher than those measured by the TD-GC-FID.

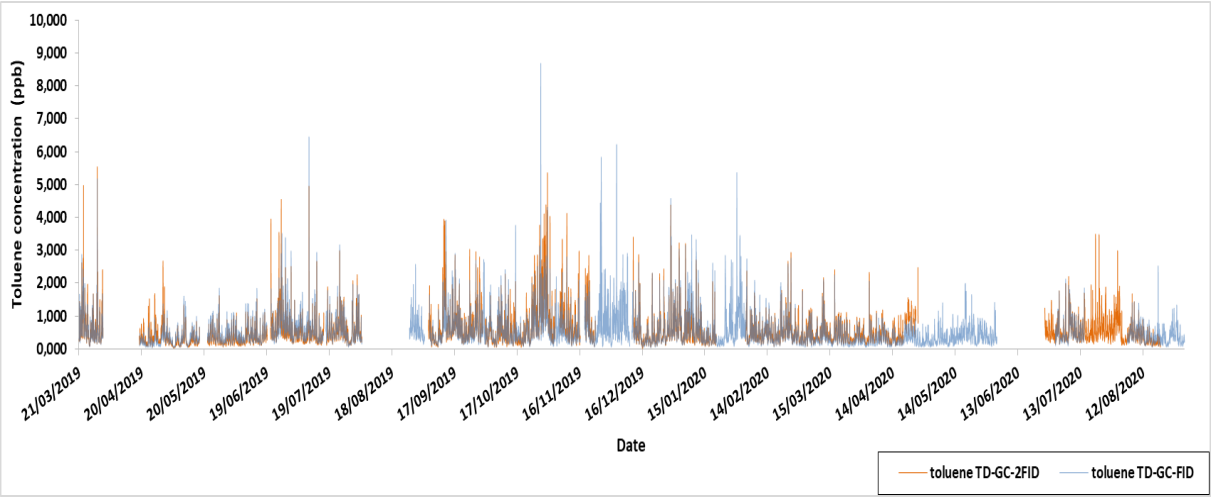


Figure S-3: *Temporal evolution of the toluene concentration measured with both devices during the campaign*

Table S-2: *summary of results of the scatter plot of compounds in common for both devices with results of the TD-GC-FID as y values and results of the TD-GC-2FID as x values*

Compounds	Correlation coefficient	Slope	Intercept
Hexane	0.59	0.56	-0.005
Isooctane	0.66	1.00	0.005
Heptane	0.73	0.80	0.020
Toluene	0.81	0.77	0.100
Ethylbenzene	0.80	0.93	0.022
m,p-xylenes	0.81	0.84	0.054
o-xylenes	0.77	0.89	0.025
1,3,5-trimethylbenzene	0.55	1.03	0.020
1,2,4-trimethylbenzene	0.69	0.88	0.021
1,2,3-trimethylbenzene	0.57	0.48	0.005

Table S-3: *List of compounds measured by both devices during the campaign*

Compounds	*TD-GC-2FID*	*TD-GC-FID*
Ethane	✓	
Ethene	✓	
Propane	✓	
Propene	✓	
Isobutane	✓	
Butane	✓	
Acetylene	✓	
Trans-2-Butene	✓	
1-Butene	✓	
Vinyl Chloride	✓	
Isobutene	✓	
Cis-2-butene	✓	
Neopentane	✓	
Isopentane	✓	
Pentane	✓	
Propyne	✓	
1,3-butadiene	✓	
3-methylbutene	✓	
Trans-2-pentene	✓	
2-methyl-1-butene	✓	
1-pentene	✓	
2-methyl-2-butene	✓	
Cis-2-pentene	✓	
Butyne	✓	
Isoprene	✓	
Cyclopentene	✓	
Cyclopentane	✓	
2,2-dimethylbutane	✓	✓*
2-methylpentane	✓	
3-methylpentane	✓	✓
1-Hexene	✓	✓
Hexane	✓	✓
2,2-dimethylpentane	✓	✓
2,4-dimethylpentane	✓	✓
2,2,3-dimethylbutane	✓	✓
Benzene	✓	✓
3,3-dimethylpentane	✓	✓*
Cyclohexane	✓	
2-methylhexane	✓	
2,3-dimethylpentane	✓	✓*

Trichloroethylene	✓	✓
Isooctane	✓	✓
Heptane	✓	✓
Toluene	✓	✓
Octane	✓	✓
Tetrachloroethylene	✓	✓
Ethylbenzene	✓	✓
m,p-xylenes	✓	✓
Styrene	✓	✓
O-xylene	✓	✓
Nonane	✓	✓
Isopropylbenzene	✓	✓
α-pinene		✓
β-pinene		✓
Propylbenzene	✓	✓
3-ethyltoluene	✓	✓*
4-ethyltoluene	✓	
1,3,5-trimethylbenzene	✓	✓
2-ethyltoluene	✓	✓
1,2,4-trimethylbenzene	✓	✓
Decane	✓	✓
1,2,3-trimethylbenzene	✓	✓
Limonene		✓
Butylbenzene	✓	✓
Undecane		✓
Dodecane		✓
Tridecane		✓
Tetradecane		✓
Pentadecane		✓
Hexadecane		✓

✓: These compounds are not well separated with the TD-GC-FID*

Table S-4: *Mean expanded relative uncertainties in percentage obtained by both devices during the campaign*

	C2 – C9 TD-GC-2FID		C6 – C16 TD-GC-FID	
	mean	mediane	mean	mediane
Ethane	27,6	20,1		
Ethylene	50,7	19,0		
Propane	32,7	22,9		
Propene	60,8	31,1		
Isobutane	17,3	11,1		
Butane	13,8	8,5		
Acetylene	39,2	23,8		
Trans-2-butene	43,3	33,9		
1-butene	26,0	15,6		
Cis-2-butene	38,1	30,5		
Isopentane	12,4	6,9		
Pentane	11,9	8,0		
1,3-butadiene	77,2	42,0		
Trans-2-pentene	>100	70,7		
1-pentene	>100	98,6		
2-methylpentane	64,1	19,8	11,3	7,6
Hexane	30,6	25,2	20,4	14,5
Benzène	30,1	13,9	9,7	8,0
Isooctane	72,1	44,2	46,0	34,6
Heptane	60,4	37,6	26,6	18,7
Toluène	18,0	13,6	5,4	4,4
Octane	>100	81,8	50,5	39,5
Ethylbenzene	48,3	34,8	11,1	8,4
m+p-xylenes	27,0	16,8	5,3	4,0
o-xylene	39,9	25,7	12,8	9,0
1,3,5-trimethylbenzene	>100	75,1	42,9	30,6
1,2,4-trimethylbenzene	54,5	29,4	19,8	11,2
1,2,3-trimethylbenzene	54,0	28,3	59,2	30,3

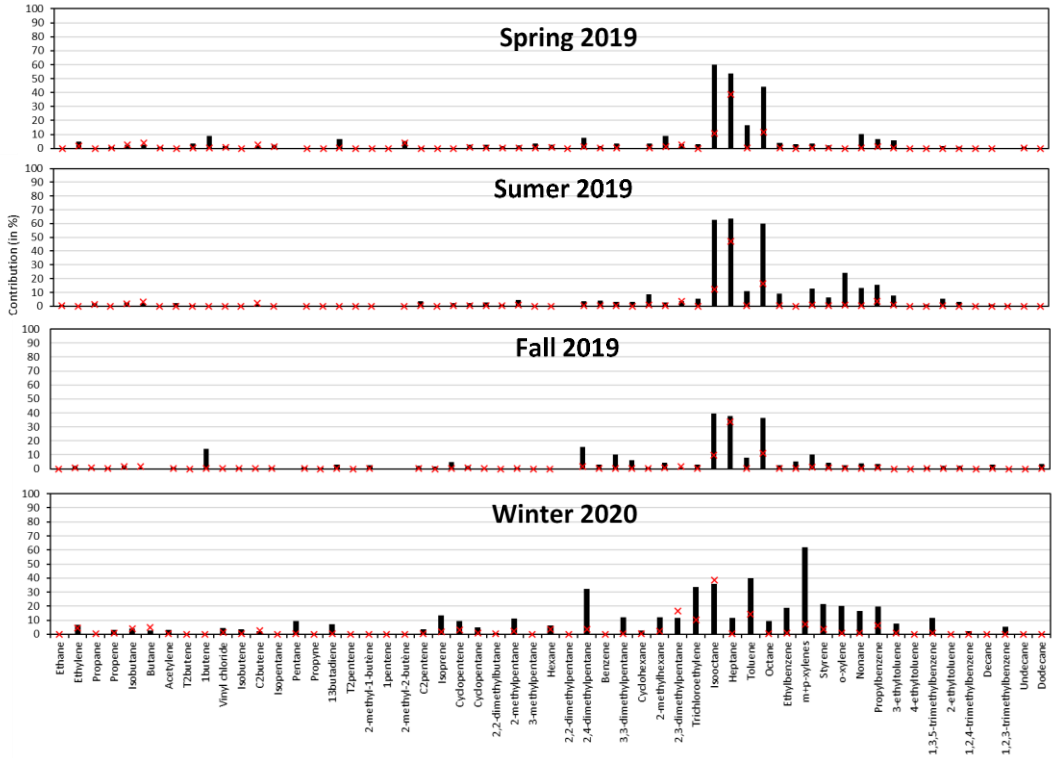


Figure S-4: *Industrial 2 factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor*

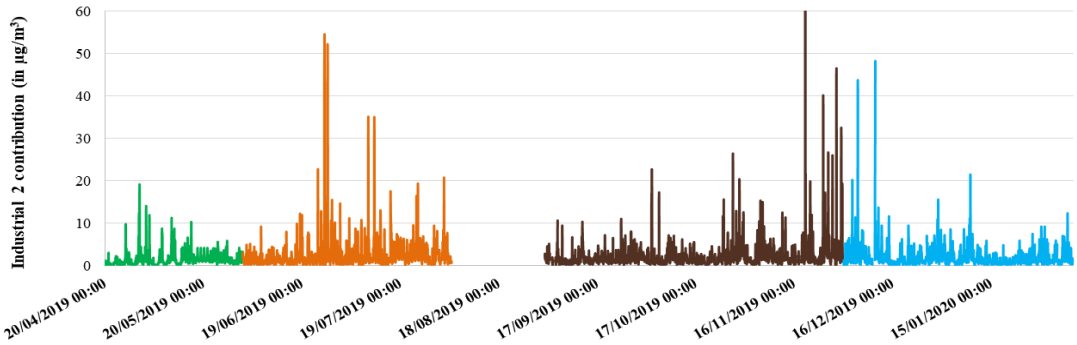


Figure S-5: *Industrial 2 factor temporal variation from spring 2019 to winter 2020*

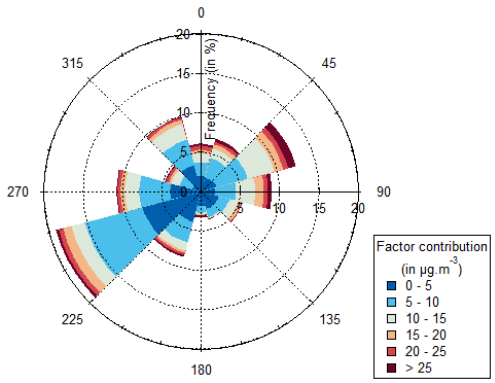


Figure S-6: *Pollution rose of fuel evaporation during summer 2019*

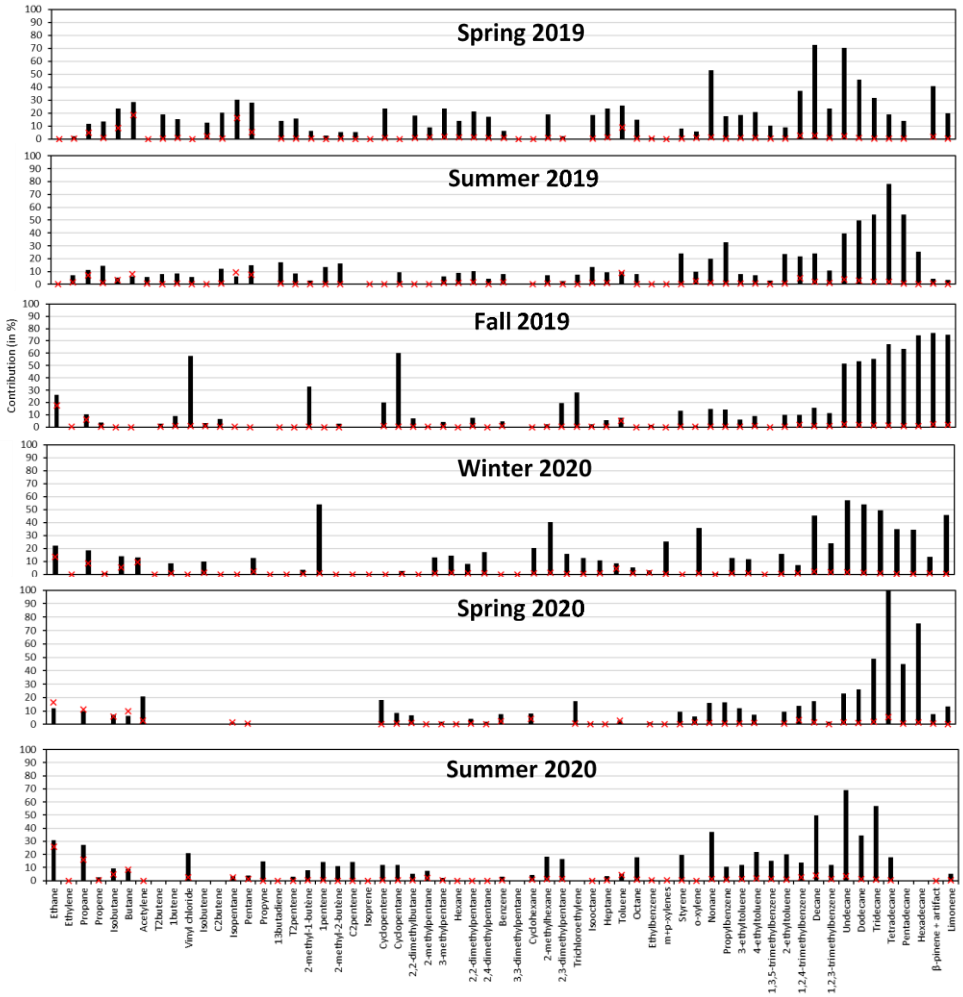


Figure S-7: *IVOC factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor*

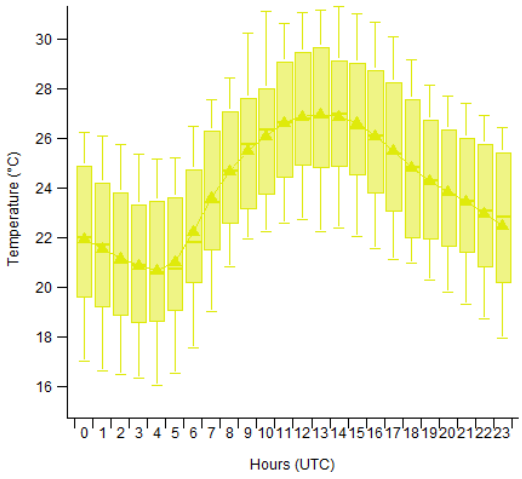


Figure S-8: *Diurnal profile of the temperature in summer 2019*

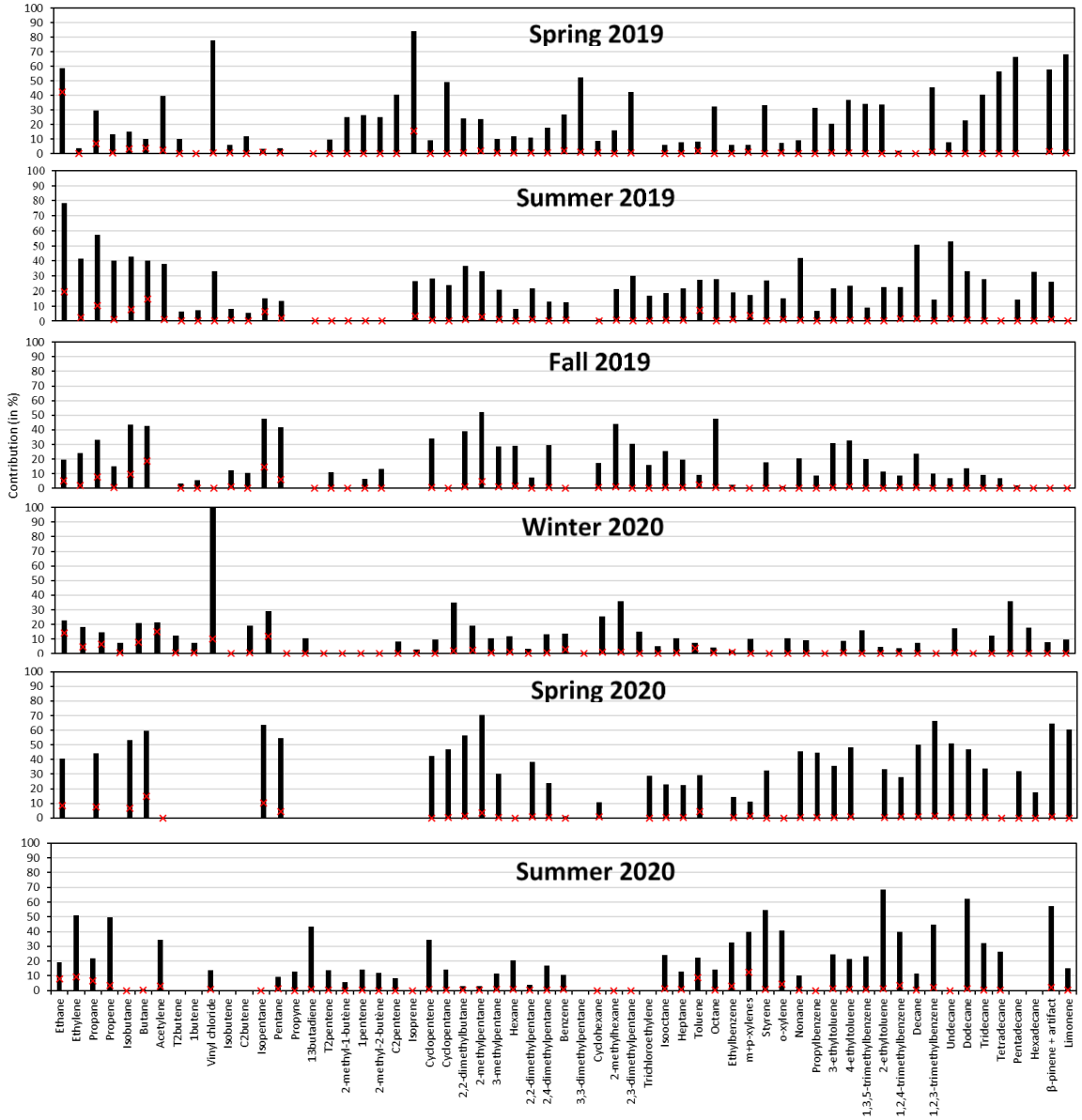


Figure S-9: *Background factor profile during the whole campaign. The black bars are the contribution of the factor to the species concentration and red crosses are the contribution of the species to the factor*

Résumé : Les Composés organiques volatils (COV) dont les hydrocarbures non méthaniques (HCNM) ont un rôle clé dans la chimie atmosphérique en tant que précurseurs de polluants secondaires tels que l'ozone (O_3) et les aérosols organiques secondaires (AOS). Pourtant, les connaissances sur les émissions des HCNM restent insuffisantes provoquant de fortes incertitudes associées aux inventaires d'émissions et par conséquent sur les modèles de chimie-transport (CTM), essentiels pour la mise en place de politique de qualité de l'air efficace. Ce manque d'information est d'autant plus critique sur le bassin Méditerranéen, région particulièrement marquée par la pollution atmosphérique et le changement climatique. Dans le but d'apporter des connaissances nouvelles sur les sources et déterminants des HCNM sur cette région, une campagne d'observation de 18 mois a été menée de mars 2019 à août 2020 à Marseille. Elle a permis l'obtention d'une base de données unique de 70 composés hydrocarbonés pour l'étude de l'évolution de la composition en HCNM de l'atmosphère de Marseille. L'analyse des observations à l'aide du modèle source-récepteur PMF (Positive Matrix Factorization) a permis de déterminer huit sources majeures pour les composés mesurés. Le trafic routier est le premier émetteur de ces composés à Marseille pour toutes les saisons contribuant à 40 % des concentrations alors que le chauffage domestique contribue à 20 % en hiver. Une baisse marquée des émissions en HCNM dues au trafic routier a été constatée au printemps 2020 associée au confinement pour la crise sanitaire du COVID-19. Une source industrielle a été identifiée comme fortement émettrice de xylènes, espèces à fort impact potentiel sur la formation d'AOS. Enfin, les inventaires d'émissions à différentes échelles ont été comparés entre eux et avec l'évaluation issue des observations pour la zone d'étude. Il apparaît une forte variabilité sur les émissions en COV totaux mais une très bonne concordance pour les émissions en COV du trafic routier. Cette comparaison a montré que la spéciation chimique des sources d'émissions en COV est significativement plus élevée pour les inventaires dans le cas des HCNM issus de combustion (alcènes et aromatiques) ce qui est possiblement dû à une surestimation du chauffage résidentiel suivant les saisons. En outre, l'étude a montré une différence de composition chimique pour le trafic routier entre l'inventaire d'émission local et les observations.

Mots clés : Composés Organiques Volatils (COV), Marseille, urbain de fond, campagne de mesure, sources d'émission, Positive Matrix Factorization (PMF), inventaires d'émission.

Abstract: Volatile Organic Compounds (VOC) are key species because of their role as precursors of secondary pollutants such as ozone (O_3) and secondary organic aerosols (SOA). However, the knowledge on VOC emissions remains insufficient, leading to high uncertainties on emission inventories and consequently on chemistry-transport models (CTM) which are crucial for the successful implementation of efficient air quality policies. This lack of information is all the more critical in the Mediterranean basin since this region is particularly affected by air pollution and climate change. In order to provide new knowledge on the sources and factors controlling VOC in this region, an 18-months field campaign took place from March 2019 to August 2020 in Marseille. It allowed to obtain a unique database of 70 non-methane hydrocarbon (NMHC) compounds for the study of the evolution of the VOC composition of the atmosphere of Marseille. The analysis of observations using the source-receptor model PMF (Positive Matrix Factorization), allowed to determine eight major NMHC emission sources for the measured compounds. Road traffic is the main emitter of these compounds in Marseille in all the seasons contributing to 40% of concentrations whereas residential heating contributes to 20% in winter. A sharp decrease of the NMHC emissions due to road traffic has been observed in Spring 2020 associated to the lockdown due to the sanitary crisis of Covid-19. An industrial source has been identified as high emitter of xylenes, species with a high potential on SOA formation. Global, regional and local emission inventories were compared to each other and with the observations in the Marseille area. A high variability on the total VOC emissions but a very good agreement on the VOC emissions from road traffic has been observed. This comparison showed that the chemical speciation of VOC emission sources is significantly higher for the inventories in the case of HCNM emitted by combustion (alkenes and aromatics) possibly due to an overestimation of residential heating. In addition, the study showed a difference in chemical composition for road traffic between the local emission inventory and observations.

Key words: Volatile Organic Compounds (VOC), Marseille, urban background, field campaign, emission sources, Positive Matrix Factorization (PMF), emission inventories.